

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

LUCIEN ALLIMANN

PHARMACIEN

Né le 8 Janvier 1903, à Carspach (Haut-Rhin)

L'EAU-DE-VIE DE CERISES

ou

KIRSCH

(étude analytique)

Soutenue le 6 Juillet 1935
devant la Commission d'Examen

Examineurs. . . {	MM, PASTUREAU	Président.
	MEUNIER.	Juges.
	CORDEBARD.	

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1935

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR
LUCIEN ALLIMANN
PHARMACIEN

Né le 8 Janvier 1903, à Carspach (Haut-Rhin)

L'EAU-DE-VIE DE CERISES

OU

KIRSCH

(étude analytique)

Soutenue le 6 Juillet 1935
devant la Commission d'Examen

Examineurs.	{	MM. PASTUREAU	Président.
		MEUNIER.	Juges.
		CORDEBARD.	

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1935

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN HONORAIRE:

M. BRUNTZ, O. ✱, ✨, I ✨, O. ✨, ✨, ✨, Recteur de l'Université de Nancy

PROFESSEURS HONORAIRES:

MM. GRÉLOT, ✱, I ✨, ✨.

BRUNTZ, O. ✱, ✨, I ✨, O. ✨, ✨, ✨.

DOYEN:

N..

ASSESEUR:

N..

PROFESSEURS:

MM. DOURIS, I ✨, ✨, ✨.....	Toxicologie.
PASTUREAU, O ✱, I ✨, ✨.	Pharmacie chimique.
SEYOT, ✱, ✨, I ✨, ✨, ✨.	Histoire naturelle.
LASSEUR, ✱, I ✨, ✨.....	Microbiologie.
PRÉVOST, ✨, ✨.....	Chimie organique.
N.....	Matière médicale.
N.....	Pharmacie galénique.

CHARGÉ DE COURS MAGISTRAL:

M. MEUNIER..... Pharmacie galénique.

AGRÉGÉ LIBRE:

M. GIRARDET, ✱, I ✨..... Chimie et Toxicologie.

CHARGÉS DE COURS:

MM. VERNIER, I ✨.....	Zoologie.
CORDEBARD, I ✨, ✨.....	Analyse chimique.
DONZELOT	Physique.

CHEFS DE TRAVAUX:

MM. VERNIER, I ✨.....	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD, I ✨, ✨.....	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
RICHARD (chargé de cours)...	Pharmacie.
COLLET (chargé de cours)....	Chimie biologique et Toxicologie.

SECRÉTARIAT:

M. E. TRIBOLET, I ✨..... Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A MES PARENTS

A MON EPOUSE

A MES ENFANTS

A M. le Professeur PASTUREAU

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance

L'EAU-DE-VIE DE CERISES OU KIRSCH

INTRODUCTION

Aperçu historique sur l'art distillatoire et les eaux-de-vie

L'origine de l'art distillatoire et des eaux-de-vie remonte, en Europe, à l'époque des alchimistes. La distillation n'était cependant pas inconnue aux anciens. ARISTOTE (21), plus de trois siècles avant Jésus-Christ, semble l'indiquer le premier: « L'eau de mer, dit-il, est rendue potable par l'évaporation; le vin et tous les liquides peuvent être soumis au même procédé: après avoir été réduits en vapeurs humides ils redeviennent liquides. » A. de HUMBOLDT a relevé ce même passage dans les écrits d'Alexandre d'Aphrodise, commentateur d'Aristote.

En traduisant les manuscrits de LEIDE Marcellin BERTHELOT a donné un dessin du premier alambic connu, utilisé en Egypte, et datant du III^e siècle (34).

Marcus GRAECUS (21), vers le VIII^e siècle, enseigne la préparation d'une eau-de-vie ou *aqua ardens*: « L'eau ardente se prépare de la manière suivante: prenez du vin de couleur foncée, épais et vieux. Ajoutez à un quart de ce vin deux onces de soufre pulvérisé, deux livres de tartre provenant de bon vin blanc, deux onces de sel

commun; mettez le tout dans une cucurbite bien plombée et lutée et après y avoir apposé un alambic, vous distillerez une eau ardente que vous conserverez dans un vase bien fermé. »

Après lui bien d'autres philosophes et médecins ont écrit sur la distillation: GERBER ou YERBER (DJAFAR, mort en 765) que d'aucuns considèrent comme le plus ancien des alchimistes arabes; RHASES (860-940), médecin-chef de l'hôpital de Bagdad, qui donne la recette suivante pour la *préparation de l'eau-de-vie par un procédé très simple*: « Prends de quelque chose d'occulte la quantité que tu voudras et broie-le de manière à en faire une espèce de pâte, et laisse-le ensuite fermenter pendant nuit et jour; enfin mets le tout dans un vase distillatoire et distille-le ». Ce *quelque chose d'occulte*, dit F. HÖFER (21), était probablement des grains de blé ou, de toute façon, une substance amylacée ou sucrée, susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique.

Arnauld de VILLENEUVE (né en 1240) que l'on cite volontiers, mais à tort, comme l'inventeur de l'eau-de-vie en parle dans ces termes: « Qui le croirait que du vin l'on put tirer par des procédés chimiques une liqueur qui n'a ni la couleur du vin, ni ses effets ordinaires? Cette eau de vin est appelée par quelques-uns eau de vie et ce nom lui convient, puisque c'est une véritable eau d'immortalité. »

Raymond LULLE (né vers 1235) et ORTHOLAN (milieu du XIV^e siècle) parlent également de la distillation du vin rouge et d'une eau-de-vie appelée *quinta essentia* ou *prime-essence* qui était de l'esprit de vin. Michel SAVONAROLE a laissé au début du XV^e siècle un traité

de conficienda aqua vitae où il indique plusieurs moyens pour juger du degré alcoolique de l'eau-de-vie. De même dans un ouvrage intitulé *Cælum philosophorum, seu de secretis naturæ liber*, paru à Strasbourg en 1528, ULSTED, patrice de Nuremberg, décrit la préparation de l'eau-de-vie, ainsi que la façon de voir si elle était absolue: lorsqu'elle brûlait sans laisser d'eau en résidu; lorsqu'elle déterminait la combustion d'un linge qui en était imprégné; lorsqu'elle nageait sur l'huile. Il donne en outre, la préparation du claret ou hypocras (« *claretum quod gallice dicitur hypocras* »).

L'eau-de-vie portait à cette époque du Moyen-âge différents noms dont quelques-uns assez pittoresques : *aqua vitae, aqua ardens, aqua vitis, aqua vini, spiritus vivus, anima cœlica, sanguis menstrualis, urina sublimata*, etc... D'abord elle était préparée uniquement par les alchimistes, puis par les apothicaires, étant, en effet, jusqu'au XV^e siècle considérée comme médicament. On la préconisait contre toutes les maladies et on lui attribuait le pouvoir de rendre la jeunesse aux vieillards et de prolonger la vie. Plus tard, elle fut préparée et vendue dans les couvents. Louis XII, en 1514, accorda aux vinaigriers le privilège de la distillation des eaux-de-vie. Louis XIII érigea la communauté des distillateurs en lui donnant, en 1637, des statuts et des règlements.

A partir de ce moment l'usage de l'eau-de-vie comme boisson devint commun. Même lorsqu'on avait cessé de croire en ses vertus curatives — qui égalaient celles de « l'or potable » — elle resta un objet de grande consommation. Les guerres et les épidémies contribuèrent pour une large part à sa diffusion. Les Anglais, en 1581,

en firent la première distribution aux troupes pendant la guerre des Pays-Bas. A la fin du XVI^e siècle, on consommait l'eau-de-vie dans presque tous les pays d'Europe.

En Asie, on buvait des boissons alcooliques depuis bien longtemps déjà. Selon GERBEAUX (34) il existait en Chine, vers le VIII^e siècle, une *Confrérie d'immortels ivrognes* dont les membres devaient absorber des quantités respectables d'eau-de-vie. Dans son histoire de Gengis Khan et de ses descendants, Aboul GHAZI décrit un festin donné par Mangou Khan, au cours duquel fut servie une liqueur préparée avec du koumis, claire comme de l'eau-de-vie et distillée deux fois (21).

En France l'eau-de-vie était d'abord retirée du vin; mais dans les pays où la vigne ne prospérait pas on s'ingénia à la préparer avec d'autres matières premières. Basile VALENTIN qui vécut en Allemagne au XV^e siècle proposa de distiller la bière pour en extraire l'alcool. Jean-Baptiste PORTA, Napolitain (fin du XVI^e siècle) appliqua la distillation à toutes les substances qui en sont susceptibles. Au début du XVII^e siècle l'Allemagne fabriquait en grande quantité l'eau-de-vie de graines. Puis la Normandie commença à distiller son cidre pour en retirer le poiré et l'Amérique fit connaître son tafia. A la suite de protestations des provinces viticoles, la circulation de ces différentes eaux-de-vie fut interdite; leur consommation ne fut tolérée que dans les provinces productrices (25).

L'origine du kirsch (de l'allemand Kirschwasser, eau de cerises), est difficile à préciser. Cette eau-de-vie devait être connue en Allemagne au XVI^e siècle, puisque le cor-

donnier-poète HANS SACHS ⁽¹⁾, ainsi que GARG ⁽²⁾, en parlent comme remède (16). Elle ne fit son apparition en France que bien plus tard, mais non sans susciter quelques polémiques.

« Le Kirschwasser, écrit LEGRAND d'AUSSY (25) en 1783, est connu dans la capitale depuis environ le milieu du XVII^e siècle et s'y est introduit, comme autrefois l'eau-de-vie de vin, à titre de remède, de digestif, de cordial. D'abord il ne payait pas de droit, mais les marchands de liqueurs s'en étant servis pour la fabrication d'autres substances spiritueuses, il fut assujetti à un impôt. On en vend dans les cafés, et maintenant il paraît à toutes les tables honnêtes où on le sert pour soulager la honte de certains convives blasés qui, ne trouvant plus de goût aux liqueurs ordinaires, rougiraient de demander de l'eau-de-vie pure. »

GRIMOD DE LA REYNIÈRE (25) dit d'autre part : « Les vrais amateurs préfèrent toujours les bonnes liqueurs douces à cet infernal Kirschwasser, tant à la mode aujourd'hui parmi les consommateurs de la nouvelle France, et qui n'est qu'un véritable emporte-pièce, aussi peu agréable au goût que funeste à l'estomac dont il contracte les parois, et au système nerveux qu'il crispe et qu'il irrite... Le goût des liqueurs fines s'est

(1) « *Und das schwarz Kirschenwasser numb und bestrich ir brust, rüch und lend.* »

Il prit l'eau-de-vie de cerises noire et lui frictionna la poitrine, le dos et les reins.

HANS SACHS, dans son humour, entend par eau-de-vie de cerises noire un b'ton ou un fouet.

(2) « *Streich mir solch Kraftwasser an: disz ist gewisz weisz kirs-senwasser.* »

Applique-moi cette eau de vigueur : pour sûr, c'est de l'eau-de-vie de cerises blanche.

ralenti depuis deux ans (1810), par suite de la préférence accordée aux liqueurs fortes et surtout au Kirschwasser, boisson plus digne du gosier des crocheteurs que du palais des gourmets. »

DEMACHY (13), maître apothicaire, nous donne, en 1774, la façon dont le kirsch était préparé en Allemagne: « Il croît dans plusieurs contrées de l'Allemagne et sur les collines garnies de forêts, une espèce de cerisier sauvage dont le fruit est d'un goût acerbe. On recueille les cerises, on les dépouille de leurs queues, on les écrase et on les verse dans des barriques, en ayant soin d'ajouter pour chaque quintal de cerises environ 5 livres de feuilles fraîches et légèrement froissées du cerisier. La fermentation s'y établit plus ou moins promptement; on distille cette matière sitôt que la fermentation s'affaisse et l'on en tire tout ce qui peut passer de spiritueux.

Lorsqu'on a ainsi distillé une première fois toute les cerises fermentées, on reprend une nouvelle quantité de feuilles de cerisier nouvellement cueillies et froissées; d'autres ajoutent des noyaux de cerises concassés et dans un alambic ordinaire on procède à la rectification de cette eau-de-vie en la tenant dans un degré de force à peu près pareil à celui de notre esprit de vin faible; c'est la liqueur appelée Kirschwasser ou eau de cerises qui doit avoir un léger goût de noyau, le parfum de l'amande et avoir une transparence perlée, absolument sans couleur. »

« L'art de fabriquer le kirsch, écrit LAROUSSE (25), fut enseigné aux habitants de la vallée de Montmorency avant la Révolution par CADET DE VAUX; mais

les réclamations de la ferme générale s'opposèrent à ce genre de fabrication qui ne fut toléré chez nous qu'en Alsace et dans les pays vosgiens. Après la Révolution tout le monde eut le droit d'en fabriquer. »

Dès le début du XIX^e siècle, la préparation du kirsch a donné naissance, en France, à une véritable industrie qui s'est localisée dans les provinces de l'Est: en Alsace, en Franche-Comté, en Lorraine et, particulièrement, dans les départements des Vosges et de la Haute-Saône.

« La culture du mérisier pour la fabrication du kirsch, nous raconte, en 1850, J.-C. CHAPPELLIER (8), est dans les Vosges une innovation toute moderne. En effet, il n'est fait aucune mention de ce produit dans les anciennes chartes de Fontenay-le-Château, de Bains ou du Val-d'Ajol où se trouve le détail des droits féodaux que les seigneurs se réservaient sur les populations dépendantes de ces divers lieux. L'absence de dictons, par suite de remarques faites sur cette culture, serait encore une autre preuve de son peu d'ancienneté, si l'époque de son introduction n'était parfaitement connue des plus anciens habitants qui ont vu faire les premières plantations quelques années avant la révolution de 1789. On ne se rappelle pas qu'il ait été payé de redevances aux seigneurs pour cet objet... Il est certain qu'elle ne remonte pas, dans nos contrées, au-delà de 70 ans. Introduite d'abord aux Fontenelles et à la Base-du-Pommier, hameaux de Bains, elle ne tarda pas à se propager.... On pense que le premier distillateur de kirsch, à Trémonzey, fut l'abbé Pajet, alors curé du lieu. L'exemple était à peine donné que l'on commença par mettre à profit la production des mérisiers, venus

naturellement sur le territoire, dans les haies et les lieux incultes; en même temps des plantations régulières commencèrent. »

De nos jours la petite ville de Fougerolles, dans la Haute-Saône, est le principal centre de production du kirsch. Elle compte, à elle seule, une vingtaine de distilleries. Dans toute la région, les cultivateurs utilisent l'excédent de leurs fruits pour faire de l'eau-de-vie qui est devenue l'objet d'un commerce important. Malheureusement l'hiver exceptionnellement rigoureux de 1879-1880 a produit de grands vides dans les plantations et, depuis 1887, un champignon parasite, le *coryneum*, cause de grands ravages. Aussi, à côté des cerises du pays, surtout lorsque la récolte est peu abondante, les distillateurs utilisent-ils des fruits provenant d'autres régions. Le mode de fabrication du kirsch est, dans ces départements, sensiblement le même et varie peu d'un producteur à l'autre. Certes, les fermiers et bouilleurs de crû se servent d'appareils plus modestes et plus primitifs que les distillateurs. Mais le produit garde, pour toute la région, un caractère propre qui a fait sa réputation.

*
* *

Dans le présent travail nous avons fait une étude d'ensemble du kirsch. Nous y avons réuni divers documents traitant de sa fabrication, de sa composition et son analyse chimique; nous y exposons d'autre part les résultats de quelques expériences et observations personnelles.

Nous l'avons divisé en deux parties:

La première est consacrée aux cerises, à leur composition, à la fermentation alcoolique et au produit de la fermentation des cerises.

La seconde traite du kirsch, de sa composition et de son analyse chimique.

Avant d'aborder l'exposé de notre étude, il nous est agréable d'adresser à M. le Professeur PASTUREAU, l'inspirateur de ce travail, l'expression de notre profonde reconnaissance. Nous tenons particulièrement à le remercier de la grande bienveillance qu'il nous a témoignée en nous conseillant dans nos recherches et en acceptant la présidence de notre jury de thèse.

Nous exprimons nos remerciements à MM. les Professeurs MEUNIER et CORDEBARD qui ont bien voulu accepter de juger notre travail.

Notre gratitude s'adresse aussi à nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg auxquels nous devons notre instruction professionnelle.

Nous remercions enfin nos confrères, MM. I. BLOCH, Docteur en Pharmacie, à Nancy et PILLOT, à Fougérolles, qui nous ont rendu service en maintes circonstances, ainsi que les aimables distillateurs de la Haute-Saône qui ont facilité nos moyens d'études, en mettant à notre disposition les produits de leur industrie: MM. DEVOILLE, maire et conseiller général de Fougérolles; CHOLLEY, à Fougérolles et GODARD, à Aillevillers.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. - Les cerisiers (espèces, variétés, origine)

La plupart des auteurs sont d'accord pour considérer les différentes variétés de cerisiers comme provenant de deux espèces:

- 1° *Prunus avium* L. (*Cerasus avium* Mill.);
- 2° *Prunus cerasus* L. (*Cerasus vulgaris* Mill.).

Le premier produit des fruits sucrés; le cerisier des oiseaux ou merisier en est le type sauvage. A l'état cultivé il fournit les guignes, à pulpe tendre, et les bigarreaux à chair ferme, croquante.

Les *cerises à kirsch* des pays vosgiens sont des merises cultivées. On en connaît de nombreuses variétés, rouges et noires, dont les plus estimées sont: les noires *bassets* (ou *baïcha*), les *haut-châteaux*, les *grand' queues*, les *noirelles*, les *fromentelles*, etc... Les merises sauvages fournissent une excellente eau-de-vie, mais on

les utilise peu, car leur petitesse rend la cueillette fort coûteuse.

Le *Prunus cerasus* est le cerisier proprement dit, produisant des fruits rouges, acides à l'état sauvage. Cultivé, il fournit les griottes (autrefois *agriotte*, selon Olivier de SERRES du latin *acris*) ; ce nom populaire désigne d'ailleurs, comme le fait remarquer A. de CANDOLLE (7), dans telle province un fruit acide, dans telle autre un fruit doux. Les variétés en sont nombreuses (*Montmorency*, *Sauvigny*, *Belle de Chatenay*, *Reine Hortense*, *Anglaises*, etc...). Elles constituent les cerises de table, mais ne sont guère utilisées pour la fabrication du kirsch, car leur rendement est faible et de qualité médiocre.

La *marasque* (de *amarasca*) est une cerise acide, amère, originaire de Dalmatie, avec laquelle on prépare une liqueur analogue au kirsch, le *marasquin*.

Le *Prunus avium* est spontané en Europe où, dès l'époque tertiaire, il a laissé des traces fossiles. Le cerisier commun est spontané dans le Midi du Caucase et même en Crimée, en Bithynie, en Macédoine.

PLINE raconte que c'est LUCULLUS qui, en 74 avant J.-Ch., a introduit le cerisier en Italie, en l'apportant du Pont où cet arbre semble avoir été cultivé depuis longtemps. En effet, A. de CANDOLLE (7) estime qu'à en juger d'après le nombre de variétés de cerises dont parle Pline, la culture du cerisier était déjà ancienne à son époque. On a d'ailleurs prouvé qu'il existait des cerisiers cultivés au temps du roi Lysimaque (mort en 281 avant J.-Ch.). Le médecin DIPHILOS de SIPH-

NOS affirme que la cerise est peu nutritive, mais que son jus possède des propriétés stomachiques (33).

Mais comme le *Prunus avium* est spontané en Europe et notamment en Grèce — THÉOPHRASTE l'a décrit — l'arbre dont parle PLINE, ne peut être qu'une variété de *Prunus cerasus*. Le cerisier des oiseaux existait en Italie avant LUCULLUS.

Il est vrai que peu d'auteurs romains en parlent. CATON (*de re rustica*) ne le mentionne pas; VARRON (*res rusticae*) le cite. PLINE affirme qu'à son époque, environ 120. ans après l'introduction en Italie de cet arbre par Lucullus, le cerisier avait prospéré et pénétré jusqu'en Grande-Bretagne.

C'est le mot latin *cerasus*, dérivant lui-même du grec *kerasos*, qui a donné le nom français cerisier. D'après de nombreux écrivains la ville de Cérasonte (*Kerasous*) serait à l'origine du mot *kerasos* puisque c'est justement de là que Lucullus a rapporté le cerisier. Mais il paraît plus vraisemblable que ce soit la ville qui ait emprunté son nom à cet arbre.

Etymologiquement *kerasos* dériverait de *keras* (en latin *cornu*, corne). Cependant plusieurs auteurs (PICTET [25], BOISACQ, FISCHER-BENZON [33]) sont d'accord pour le ramener à une source indo-européenne, et PICTET décompose le mot en *ka*, sanscrit exclamatif, et *rasa*, de *rasana* (jus, suc, saveur); *karasa*: quel jus! quelle saveur !

II. - Culture et maladies des cerisiers et des cerises - Récolte

Le cerisier sauvage ou merisier est indigène dans les Vosges et dans le Jura où on le trouve jusqu'à une altitude de 800 à 1.000 mètres. De croissance relativement rapide il peut atteindre 20 à 25 mètres de hauteur; à l'état cultivé il s'élève moins haut, jusqu'à 10 mètres environ.

Les plantations de cerisiers sont faites avec les jeunes arbres sauvages qui poussent dans les bois d'où on les extrait vers l'âge de 4 à 6 ans, de préférence en automne. 3 à 6 ans plus tard on les greffe, au début du printemps. Ces arbres prospèrent en terre légère, profonde, chaude, même sèche, calcaire ou siliceuse. Les sols humides, argileux, marneux ou schisteux ne conviennent pas et leur sont funestes. On semble prêter peu d'importance à l'exposition des plantations, On évite cependant autant que possible l'action des vents du nord.

Après le greffage les cerisiers ne demandent pas plus de soins que tout autre arbre. Tous les ans, si cela est nécessaire, on les taille en supprimant les branches mal dirigées ou trop rapprochées.

Parmi les diverses maladies qui affectent le cerisier il faut citer la *gomme* qui filtre à travers les crevasses et vient former de petits amas à la surface de l'écorce. Cette gomme n'est pas une sécrétion proprement dite,

mais plutôt une transformation pathologique des parois cellulaires. Lorsqu'elle est très abondante l'arbre est en péril. Les hivers trop rigoureux ou la chaleur succédant subitement à un printemps froid semblent en être les principales causes.

En 1887 une maladie cryptogamique a ravagé les cerisiers et les pruniers des Vosges et de Lorraine, que le D^r Paul VUILLEMIN (42) a attribué au *Coryneum Beijerinckii*, champignon microscopique qui se fixe sur la face dorsale des feuilles en les couvrant de taches. L'arbre privé du concours de ces organes importants dépérit et les fruits se dessèchent. Ce cryptogame, très diffus dans la nature et inoffensif en temps normal, ne devient redoutable que par suite de conditions extérieures exceptionnelles. L'humidité favorise l'envahissement du parasite et seules la chaleur et la sécheresse peuvent enrayer sa marche. Il atteint d'abord les branches basses puis progresse vers le sommet. Le *Coryneum* paraît également jouer un rôle important dans la production de la gomme.

Une autre maladie cryptogamique affectant les cerisiers est due au *Gnomonia erythrostoma*. Ce champignon parasite s'attaque également aux feuilles qu'il épuise. Elles brunissent, se dessèchent et passent l'hiver sur l'arbre où, dès le printemps suivant, elles contaminent les jeunes. Cette particularité distingue nettement cette maladie de celle due au *Coryneum* qui n'empêche pas la chute des feuilles en automne.

Comme traitement contre ces deux maladies on préconise des arrosages avec des bouillies cupriques. Elles

constituent surtout un traitement prophylactique conseillé par printemps humide.

Depuis quelques années les plantations de cerisiers des pays vosgiens sont menacées d'un autre danger. Les arbres, par endroits, languissent, leur production est diminuée; tout se passe comme si le sol était fatigué et épuisé. Il semble que cet état de choses soit dû à un champignon qui végète dans la terre et s'attaque aux racines.

Un autre fléau qui affecte les cerises et qui, par ailleurs, cause de grands préjudices aux producteurs est le ver. La mouche des cerises, *Ortalis cerasi*, noire, longue de 4 mm., pond un œuf sur chaque fruit en choisissant de préférence les cerises douces, les bigarreaux et cerises acides étant peu attaqués. L'œuf donne naissance à une larve, le ver des cerises qui, lorsque le fruit tombe, se nymphose dans le sol et perpétue l'espèce (10). Parmi les cerises à kirsch, arrivées à l'état de maturité, il y en a bien peu qui n'aient donné asile à ce parasite. Pour la fabrication de l'eau-de-vie on se résigne facilement à la présence de cette larve contre laquelle toute lutte semble d'ailleurs inutile.

La récolte des cerises commence en général aux derniers jours de juin, lorsque les fruits sont bien mûrs et sucrés; elle dure jusqu'à mi-juillet. La cueillette se fait à la main, de préférence par temps beau et chaud. Les cueilleurs utilisent, dans les Vosges et la Haute-Saône, une échelle à montant unique appelée « pied de chèvre ». Munis de petits paniers aplatis ou « chermottes » et de crochets pour attirer à eux les branches éloignées ils arrachent les cerises en laissant le pédoncule sur l'arbre.

Un bon cueilleur peut récolter dans les années de production moyenne 60 à 80 kilogr. par jour; dans des années très fertiles certains ont pu ramasser jusqu'à 150 kilogr. dans une journée.

Les cerises sont versées aussitôt dans les cuves à fermentation. Ce sont de grands tonneaux placés debout dans des celliers ou hangars. Dans beaucoup d'endroits et notamment à Fougerolles le fond supérieur du tonneau est enlevé et le récipient reste constamment ouvert. Dès que la fermentation tumultueuse est terminée, il se forme à la surface de la masse une croûte ou « chapeau » de quelques centimètres d'épaisseur qui constitue un couvercle naturel. Ailleurs les cerises sont introduites par la bonde qu'on rebouche lorsque le dégagement gazeux est devenu insensible. On met ainsi la masse fermentée à l'abri de l'air et de toute souillure extérieure. La croûte des tonneaux ouverts subit des oxydations et favorise l'évaporation de l'alcool; si, par accident, elle est brisée ou se détache des bords elle expose la masse à la contamination par les germes apportés par l'air.

III. - Composition des cerises

Les cerises renferment environ 80 % d'eau et 20 % de matières solides. Ces dernières comprennent: le noyau, la substance cellulosique de la pulpe et de la pellicule, du sucre, des acides organiques libres, des matières albuminoïdes, pectiques et minérales.

Les proportions de ces divers principes sont fort variables et dépendent de l'espèce et de la variété des cerises, de leur maturité, de la nature du sol, du climat et des conditions météorologiques.

Nous reproduisons dans les tableaux suivants quelques analyses de cerises et de leur suc.

COMPOSITION POUR CENT GRAMMES										
AUTEURS	<i>Cerises entières</i>	Noyaux	Eau	Sucres réducteur	Acidité totale en acide malique	Acidité totale en acide sulfur.	Matières minérales	Albu- mine	Pectine	Pectose
FRESNIUS (<i>Annal. Chem. Pharm.</i> 1857)	1° Cerises rouges. . .	5,48	75,37	13,11	0,35	0,25	0,69	0,85	2,29	1,45
	2° — légèrement acides.	3,24	82,46	8,57	0,96	0,70	0,90	3,53 0,96.	}	0,40
	3° Cerises noires. . .	5,73	79,70	10,70	0,56	0,40	0,68			0,66
	4° — aigres. . .	5,18	80,49	8,77	1,28	0,93	0,63	0,78	0,25	
MARGOLD (<i>Zeitschr. f. Agri- kulturchem.</i> 1861/62)	1° Cerises rouges. . .	6,89	73,55	11,37	0,44	0,32	0,93	0,83		
	2° — noires. . .	6,23	88,48	3,43	0,32	0,23	0,64	0,43		
	3° — aigres. . .	5,28	85,71	6,39	1,30	0,95	0,35	0,40		

AUTEURS	<i>Pulpes, sans noyaux</i>	COMPOSITION POUR CENT GRAMMES							
		Matières solides	Eau	Sucres réducteur	Acidité totale en acide malique	Matières minérales	Alumine	Acide phosphorique en P ₂ O ₅	Azote
KULISCH (<i>Zeitschr. angew. Chemie</i> 1894).	1° Bigarreaux (1).	14,5	85,5	11,99	0,51	0,37	1,26	0,046	0,201
	2° Griottes.	21,4	78,6	15,38	0,99	0,47	1,14	0,055	0,182
BÉRARD (Agronomie de Boussingault.			74,9	18,1	1,98	1,46	0,60		Pectine: 3,2

(1) A côté du sucre réducteur ces cerises contenaient 0 gr. 46 % de saccharose.

AUTEURS		<i>Suc de cerises</i>	COMPOSITION POUR 100 cm ³ DE SUC							
			Densité	Extrait sec	Acidité totale en acide malique		Sucres réducteurs	Matières minérales	Acide phosphorique en P ₂ O ₅	Acide sulfurique en SO ₃
KAYSER (Répert. analyt. Chimie 1883)		Cerises rouges (1)		18,0	0,79	0,57	13,82	0,42	0,031	0,005
		— aigres.		16,0	2,04	1,49	10,06	0,60	0,052	0,007
KEIM (Zeitsch. analyt. Chimie 1891)	1° —		1,0510	17,23	0,687	0,502	12,50	0,555		
	2° —		1,0525	17,92	0,429	0,313	13,23	0,638		
WINDISCH (Arbeiten aus dem kais. Ge- sundheitsamt 1895)		Cerises rouges.	1,0705	18,7	0,890	0,650	13,81	0,637		
		Bigarreaux.	1,1064	27,13	0,682	0,498	11,28	0,672		
		Cerises noires.	1,0909	23,87	0,581	0,424	9,78	0,641		
		Merises d'Alsace.	1,0934	24,15	0,762	0,557	16,32	0,630		
		Cerises aigres rouges.	1,0520	13,34	1,490	1,089	6,09	0,604		
		Cerises aigres, tardives.	1,0703	17,83	1,844	1,347	7,66	0,619		

(1) A côté du sucre réducteur ce suc contenait 0 gr. 68 % de saccharose.

La matière sucrée des cerises est un mélange de sucres réducteurs provenant, selon BUIGNET (6) et KEIM (23), du dédoublement du saccharose sous l'influence des ferments contenus dans les fruits. Quelques auteurs ont trouvé dans les cerises mûres de faibles quantités de saccharose; KEIM a décelé des traces d'inosite. BOUSSINGAULT a remarqué la présence d'une matière sucrée capable de réduire la liqueur de FEHLING, mais infermentescible sous l'action de levures alcooliques.

L'acidité des cerises est dûe, principalement, à l'acide malique accompagné quelques fois d'acide citrique (KEIM [23]) ou d'acide tartrique (MUTELET [31]). Ces acides semblent se former aux dépens d'acides à poids moléculaire moins élevé, tels que les acides oxalique et succinique (KEIM).

Les matières minérales renferment de la potasse, de la chaux, de la magnésie, combinées aux acides phosphorique, sulfurique et carbonique (38).

Les noyaux jouent, dans la préparation du kirsch, un rôle particulier. Ils contiennent un glucoside, l'amygdaline $C^{20}H^{27}O^{11}$ qui fixe sous l'influence d'une enzyme, l'émulsine, deux molécules d'eau et se dédouble en glucose, en acide cyanhydrique et en aldéhyde benzoïque:



Cette réaction se produit au cours de la macération que subissent les noyaux pendant et après la fermentation alcoolique. Les éléments formés traversent l'enveloppe ligneuse et passent plus ou moins abondamment dans le liquide vineux.

CHAPITRE II

I. - La fermentation alcoolique

Versées dans les vastes tonneaux ou cuves à fermentation les cerises écrasées par leur propre poids laissent suinter leur jus sucré et forment bientôt une masse pâteuse. La fermentation s'y établit au bout de 24 à 48 heures grâce aux levures qui accompagnent les fruits. Elle devient rapidement tumultueuse; la masse se couvre d'une écume blanchâtre d'où vient s'échapper le gaz carbonique. Après 5 à 10 jours, lorsque la plus grande partie du sucre est détruite, la fermentation ralentit, devient insensible, mais continue néanmoins pendant quelque temps pour s'arrêter complètement après 4 à 6 semaines.

PASTEUR a appelé la fermentation « la vie sans air » des levures et pendant longtemps on a considéré la décomposition du sucre comme inséparable de ces êtres microscopiques. Mais déjà BERTHELOT (1) a pensé que « la cellule vivante qui intervient dans la production d'alcool n'est pas le véritable agent spécifique de la réaction, mais a pour rôle de sécréter cet agent spécifique ». Aujourd'hui on sait en effet que la dégradation du sucre est réalisée grâce à un ferment soluble fourni par la le-

vure et qui est comparable à la « diastase » de l'orgé germé qui transforme l'amidon en maltose.

C'est l'allemand BÜCHNER qui a mis en évidence le ferment soluble de la levure qu'il a appelé zymase. Sa découverte a été le point de départ d'un grand nombre de recherches qui ont montré que la zymase était elle-même un mélange de plusieurs diastases intervenant tour à tour dans la décomposition du sucre.

GAY-LUSSAC a traduit le phénomène de la fermentation par la formule suivante:



PASTEUR a montré que ce phénomène était bien plus complexe et que l'équation de GAY-LUSSAC n'était que la traduction de la réaction dominante. En effet, « l'alcool et le gaz carbonique ne sont que les aboutissants d'une longue série de réactions qui se commandent. L'édifice moléculaire sucre descend une série de marches d'escalier fugaces, changeant de nom et de nature à chacune; ses fragments entrent en collision avec d'autres, provenant de la vie de la levure, de son action sur les aliments azotés et phosphorés qui lui sont indispensables, si bien que l'on tend aujourd'hui à considérer comme essentielles des substances dont pourtant on ne réussit à voir que des traces, parce qu'elles sont intermédiaires et s'évanouissent aussitôt produites » (10).

De nombreuses théories ont été proposées pour déterminer les différentes étapes de ces réactions. HARDEN et YOUNG, en 1905, ont remarqué le rôle important que jouent les phosphates au cours de la fermentation. Ils ont constaté que l'acide phosphorique se combine

aux hexoses et ils ont pu extraire des liquides de fermentation un éther diphosphorique ou acide hexose-phosphorique (éther fructose-diphosphorique $C^6H^{10}O^6 [PO^3H^2]^2$). A côté de cet éther de HARDEN et YOUNG on a isolé des éthers monophosphoriques (éther fructose-monophosphorique de NEUBERG, éther glucose-monophosphorique de ROBINSON, $C^6H^{11}O^6 PO^3H^2$). Ces combinaisons semblent marquer les premières étapes de la fermentation, stade préliminaire en quelque sorte à la dégradation du sucre.

NEUBERG, de son côté, a constaté la formation, au cours de la fermentation alcoolique, de l'acide pyruvique qu'une diastase, la *carboxylase*, transforme en aldéhyde acétique et gaz carbonique:



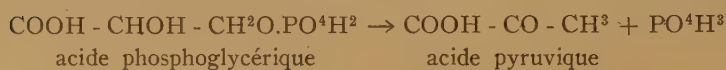
L'aldéhyde acétique conduit à son tour directement à l'alcool, grâce à une réduction opérée par la levure:



Les éthers hexose-phosphoriques d'une part et l'acide pyruvique avec l'aldéhyde acétique d'autre part semblent ainsi constituer les étapes extrêmes du chemin parcouru par les molécules du sucre. Mais comment l'acide pyruvique peut-il se former aux dépens des hexoses ou de ses éthers phosphoriques ? NEUBERG a pensé que le composé intermédiaire était le méthylglyoxal ou aldéhyde pyruvique, après avoir constaté la présence de ce corps au cours de la décomposition de l'éther diphosphorique dans les extraits de tissus. Mais d'après des observations plus récentes le méthylglyoxal ne se for-

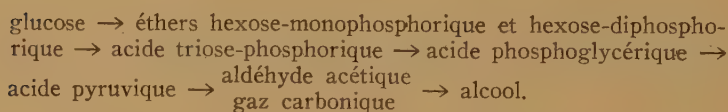
merait pas dans la fermentation alcoolique et ne saurait être considéré comme produit intermédiaire normal.

EMBDEN, LOHMANN et MEYERHOF (27) ont remarqué que l'éther diphosphorique donnait naissance à d'autres composés phosphoriques, en particulier à deux molécules d'acide triose-phosphorique qui fournissent à leur tour, par oxydo-réduction, de l'acide glycérophosphorique et de l'acide phosphoglycérique (éther monophosphorique de l'acide glycérique). Ce dernier constituerait la substance-mère de l'acide pyruvique, tandis que l'acide glycérophosphorique subirait une hydrolyse et cesserait de participer à la réaction.



O. MEYERHOF fait remarquer qu'il faut sans doute envisager également la formation d'autres produits intermédiaires, très labiles, que les recherches effectuées jusqu'à ce jour n'ont pas permis d'isoler.

En résumé, les divers stades parcourus par les molécules du sucre au cours de la fermentation alcoolique seraient les suivants:



Si certaines réactions partielles échappent encore à notre observation, les résultats acquis jusqu'à présent sont déjà fort remarquables et donnent une intéressante vue d'ensemble sur la dégradation du sucre. D'autre part les combinaisons transitoires ainsi mises en lumière

permettent d'expliquer la marche différente que prend la fermentation dès que certaines conditions changent ou lorsque d'autres facteurs interviennent. « La molécule du glucose, dit encore BERTHELOT (1), se comporte comme éminemment mobile et susceptible de se scinder facilement en plusieurs sens différents. Ses atomes constituants d'hydrogène et d'oxygène oscillent entre plusieurs centres de carbone, de telle sorte que la réaction qui s'accomplit dépend de l'agent déterminant mis en jeu et des combinaisons transitoires dont il devient l'intermédiaire ».

II. - Les sous-produits de la fermentation alcoolique

A côté de l'alcool et du gaz carbonique qui marquent les étapes finales du chemin parcouru par le sucre la fermentation donne naissance à toute une série de composés dont deux, le glycérol et l'acide succinique, ont déjà été mis en évidence par PASTEUR. Parmi les autres figurent divers acides gras, des aldéhydes, des alcools supérieurs, des éthers. Les uns se forment aux dépens du sucre; d'autres sont excrétés par le protoplasme des levures; d'autres encore résultent de la transformation des différents corps chimiques en présence ou de l'action réciproque qu'ils exercent entre eux. Nous allons brièvement passer en revue les plus importants de ces sous-produits.

Le glycérol est de tous les produits secondaires celui qui se forme en plus grande abondance au cours de la fermentation. On le trouve en quantité relativement constante ($1/10^e$ à $1/16^e$ de l'alcool). Selon DUCLAUX et UDRANSKI il apparaît principalement vers la fin de la fermentation, quand la nutrition de la levure devient plus pénible. Il prend naissance aux dépens du sucre. NEUBERG explique sa formation par l'intermédiaire du méthylglyoxal, tandis que MEYERHOF l'attribue à l'hydrolyse de l'acide glycérophosphorique. En bloquant l'aldéhyde acétique formé au cours de la fermentation par le bisulfite de soude on peut obtenir de grandes

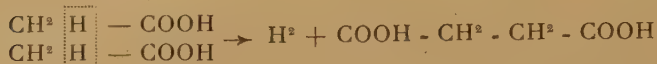
quantités de glycérol; ce procédé a d'ailleurs été utilisé pendant la guerre de 1914.

L'acide acétique apparaît dans tous les liquides de fermentation. BÉCHAMP, SCHUTZENBERGER, DUCLAUX et KAYSER le considèrent comme un produit de la fermentation proprement dite qui se formerait au moment où la cellule de la levure maigrit et vit sur elle-même en consommant sa cellulose et sa matière grasse. Selon DUCLAUX sa proportion ne dépasse guère 0,05 % du sucre disparu tant que la fermentation n'a pas cessé, mais augmente dès que la levure entre dans la période d'autophagie. Cet acide constitue d'autre part un produit d'oxydation de l'aldéhyde et de l'alcool. Le phénomène fermentaire est toujours accompagné d'une certaine production de calories qui, en présence de l'air, favorise cette réaction. Enfin une diastase particulière, la *céto-aldéhydo-mutase*, que NEUBERG, DAKIN et DUDLEY ont mise en évidence dans les cellules animales et végétales, est capable de transformer l'aldéhyde acétique en une molécule d'acide et une molécule d'alcool. A ces divers facteurs qui contribuent à la formation de l'acide acétique il faut encore ajouter le *mycoderma aceti*, hôte indésirable mais souvent présent dans les liquides de fermentation.

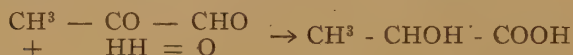
L'acide formique et divers **acides gras supérieurs** sont dans le nombre des produits secondaires qui accompagnent l'alcool. Ils semblent être spéciaux à chaque espèce de levure et aux bactéries.

L'acide succinique paraît trouver son origine dans la transformation des matières azotées et dans le mé-

canisme de la nutrition des levures (DUCLAUX). On peut également le considérer comme dérivant de l'acide acétique:



L'acide lactique est surtout un produit des divers microbes lactiques qui font partie de la flore mycologique des cerises et des fruits sucrés. La *céto-aldéhydo-mutase* contribue également à sa formation. Il prend naissance aux dépens du sucre, selon NEUBERG par l'intermédiaire du méthylglyoxal qui serait l'objet d'une oxydo-réduction (réaction interne de CANNIZARO): une molécule d'eau oxyde simultanément la fonction aldéhyde et réduit la fonction cétonique:



A côté de cette origine de l'acide lactique il en est une autre qui a été mise en évidence par MöSLINGER. Elle réside dans la « fermentation malo-lactique » ou dégradation de l'acide malique sous l'influence de certains microorganismes tels que le *micrococcus malolacticus*, le *bacterium gracile*, le *bacterium acidivorax*:



L'aldéhyde acétique est un produit direct et constant de la fermentation. Au cours de la dégradation du sucre il constitue la substance-mère de l'alcool. Mais il peut aussi, par oxydation, se former à ses dépens. Cette réaction a lieu en présence de l'air, surtout lorsque la température est élevée. Il semble que la levure puisse

la provoquer en consommant de l'alcool pour l'oxyder sous forme d'aldéhyde: agitée en présence de l'air elle fait disparaître une partie de l'alcool et le transforme en aldéhyde (GUILLIERMOND [17]).

Les alcools supérieurs semblent résulter à la fois de l'activité des levures et des ferments étrangers. KAYSER, DEMOLON, BÉCHAMPS, DUCLAUX et d'autres ont montré que les saccharomyces sont capables de les produire. PRINGSHEIM, de son côté, a constaté que divers champignons comme le mucor, la monilia candida, pouvaient leur donner naissance. Selon EHRLICH les alcools supérieurs se forment aux dépens des acides aminés dont l'azote est assimilé par les microorganismes.

La production des homologues supérieurs de l'alcool est faible au cours d'une fermentation bien active; elle augmente quand celle-ci ralentit ou lorsque la température s'élève (LINDET). Ce sont surtout les alcools propylique, isobutylique, amylique, caproïque; l'alcool amylique est de beaucoup le plus important.

Les éthers enfin résultent de l'action réciproque des acides et de l'alcool. Leur formation est principalement subordonnée à l'influence du temps ainsi qu'à la nature et à la quantité des acides en présence. Les acides polybasiques (succinique, malique, tartrique) entrent plus rapidement en combinaison que les acides monobasiques.

III. - Levures et autres microorganismes de la fermentation des cerises

Les conditions nécessaires à la vie des levures

La fermentation des cerises se produit spontanément grâce aux levures qui se trouvent sur les fruits. Le sol constitue l'habitat d'hiver de ces champignons microscopiques. Le vent, la pluie et les insectes les transportent et les propagent.

Les levures qui interviennent directement dans la fermentation alcoolique appartiennent presque exclusivement au genre *saccharomyces* qui offre un nombre considérable d'espèces. Sur les fruits sucrés et les cerises on rencontre le plus souvent: le *S. ellipsoïdeus*, le *S. pastorianus*, le *S. vini*, le *S. mali*, l'*Hansenia apiculata* (appelée aussi *S. apiculatus*, quoique n'appartenant pas à ce genre), etc. La flore mycologique des cerises varie d'ailleurs avec les lieux et le climat.

Ch. SCHWEIZER (39) a isolé des macérations de cerises provenant du Jura bâlois et du Rigi sept espèces de levures alcooliques dont quelques-unes n'avaient pas encore été décrites. Ce sont:

le <i>S. cerasi</i> I	SCHWEIZER	} du type du <i>S. cerevisiae</i> HANSEN;
le <i>S. cerasi</i> II	—	
le <i>S. Carlsbergensis</i> var. <i>cerasi</i> ;		
le <i>S. Chodati</i> ;		
le <i>S. Zopfii</i> Artari;		
le <i>S. Guilliermondii</i> ;		
le <i>S. Fischlini</i> ,		

Les quatre premières espèces font fermenter le glucose, le saccharose et le maltose (premier sous-groupe de HANSEN) tandis que les trois dernières sont inactives vis-à-vis du maltose (deuxième sous-groupe de HANSEN).

Les levures sont toujours accompagnées d'un certain nombre de bactéries et de champignons dont l'influence, dans la fermentation, n'est pas négligeable. Parmi les premières se trouvent surtout des microbes lactiques, parmi les seconds divers mucor, l'oïdium, la monilia.

Ces êtres, transportés dans le moût sucré, se développent et se multiplient. Ils utilisent une partie du sucre pour leur propre nutrition, mais cèdent en échange des substances dont la nature et la quantité varient avec les espèces et les conditions du milieu. HANSEN (18) et d'autres chercheurs ont montré que les différentes espèces de levures peuvent donner, dans un même moût, des produits de fermentation très différents. En étudiant les levures isolées des macérations de cerises SCHWEIZER et FISCHLIN (40) ont remarqué que la quantité d'alcool et d'acides volatils formés au cours de la fermentation variait avec chaque espèce. Le S. Zopfii avait donné un vin et un kirsch de mauvais goût et, selon ces auteurs, il y aurait avantage à l'éloigner des fermentations des cerises.

Dans l'industrie du kirsch on n'emploie pas, ou peu, de cultures de levures sélectionnées. Leur utilisation aurait pour avantage d'activer et de régulariser la fermentation spontanée qui peut être paresseuse et lente à s'établir, surtout lorsque les fruits ne supportent plus que

de rares germes à la suite d'un temps pluvieux précédant la récolte.

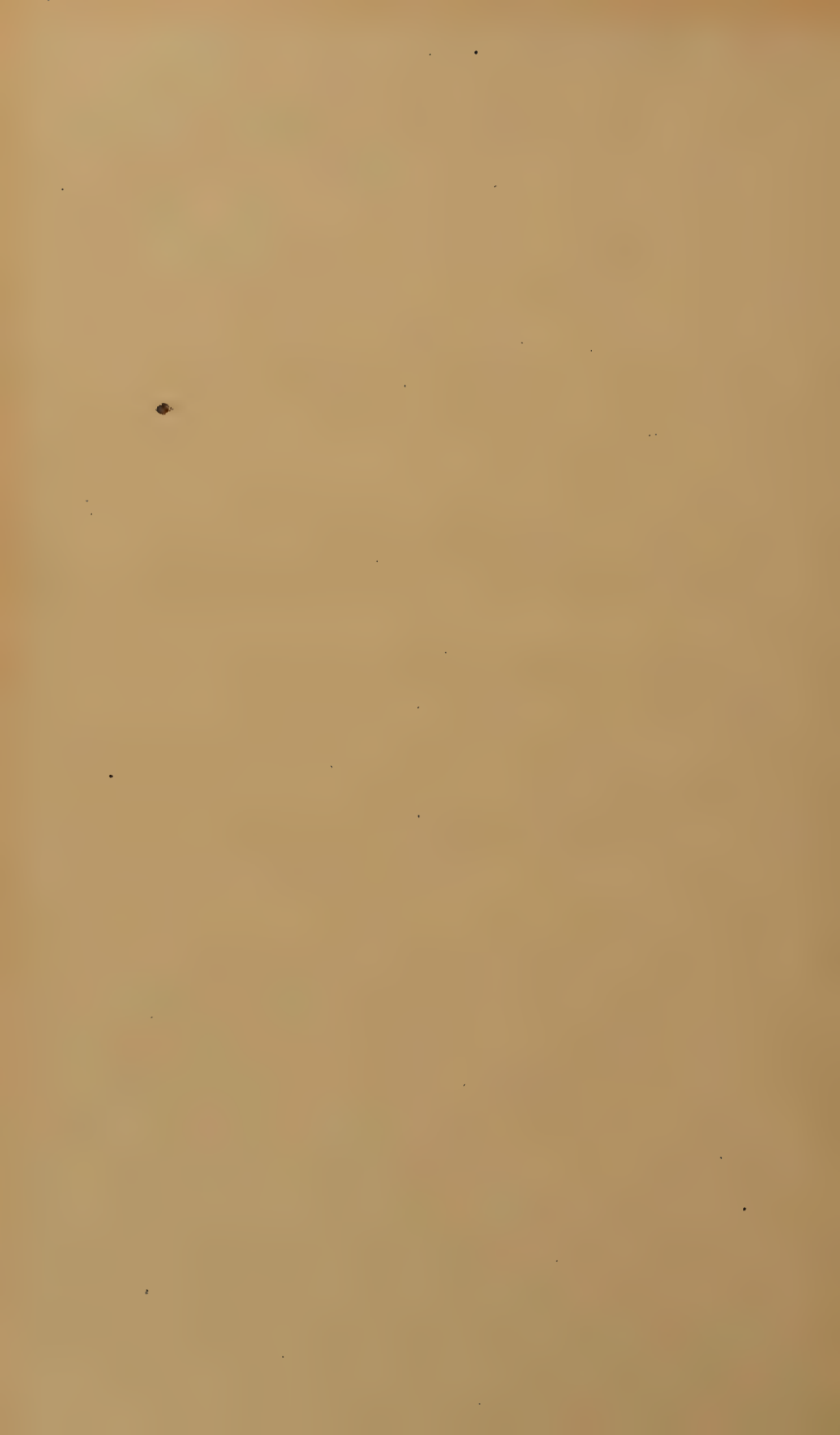
Quelques auteurs préconisent la stérilisation préalable des moûts pour les faire fermenter ensuite à l'aide de levures sélectionnées. Ce procédé, applicable aux jus de raisins ne l'est pas, pratiquement, aux cerises qui ne subissent pas de pressurage. On ne saurait d'ailleurs affirmer que la qualité du produit s'en trouverait améliorée. Au cours de leurs expériences SCHWEIZER et FISCHLIN (40) ont obtenu avec quelques levures pures des vins de cerises comparables à ceux fermentés spontanément. En parlant des eaux-de-vie de vin PACOTTET (32) dit: « Il semble au contraire que les essais de levurage artificiel aient montré que les levures pures, qui donnent un rendement plus élevé en alcool, donnent des eaux-de-vie plus franches mais moins moelleuses et possédant moins le cachet caractéristique des cognacs que les produits obtenus avec les ferments de raisin. »

Les levures, comme tous les êtres vivants, ont besoin d'une nourriture variée. Il leur faut des matières minérales et azotées: elles les trouvent en quantité suffisante dans le moût de cerises, sans qu'un apport de ces substances soit nécessaire. Il leur faut aussi de l'oxygène. Elles l'empruntent à l'air lorsque les conditions le permettent, et dans ce cas elles se multiplient rapidement. Par contre dans un milieu privé d'air elles cherchent l'oxygène dans les molécules du sucre dont elles provoquent plus vivement la décomposition. Leur activité fermentaire est donc en raison inverse de leur reproduction. Il convient de favoriser l'une et l'autre; deux conditions qui se trouvent normalement réalisées: au

début les levures trouvent dans le moût suffisamment d'air et se développent vite. Lorsque la fermentation est bien établie le dégagement du gaz carbonique entraîne l'excès d'air et supprime son contact avec le moût.

L'acidité du milieu a également une importance. A un taux convenable elle favorise la fermentation alcoolique et enraie l'activité des germes parasites; un excès, par contre, entrave celle des levures. L'expérience semble prouver que l'acidité naturelle des cerises à kirsch convient à une bonne fermentation.

La température enfin joue un rôle non négligeable. Au-dessous de 15 à 20 degrés elle ralentit le travail fermentaire des levures; au-dessus de 30° elle le gêne également et favorise l'activité des parasites.



CHAPITRE III

I. - Composition du *Vin de cerises*

Le produit de la fermentation des cerises est un liquide complexe, comparable au vin. Il contient non seulement tous les dérivés qui ont pris naissance au cours de la dégradation du sucre, mais aussi les constituants solubles des pulpes, plus ou moins modifiés, ainsi que de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque provenant du dédoublement de l'amygdaline des noyaux.

Mais tandis que les vins ont suscité un grand nombre de travaux, la liqueur fermentée des cerises n'a donné lieu qu'à de rares recherches. C'est WINDISCH (43) qui a fait l'examen le plus approfondi de ce produit. Voici, d'après cet auteur, la composition d'un vin de cerises préparé dans des conditions ordinaires; les chiffres se rapportent au liquide filtré et limpide.

TABLEAU.

COMPOSITION (1)	EN GRAMMES par litre de vin filtré	EN MGRS. pour 100 cm ³ d'alcool à 100°
Densité.	1.0206	
Degré alcoolique.	10°3	
Alcool éthylique.	82,0	
Aldéhyde acétique.	0,014	13,6
Acétal.	0,005	4,8
Acide formique.	0,006	5,8
— acétique.	1,756	1.704,8
— butyrique normal.	0,018	17,4
Acides gras supérieurs	0,016	15,5
Ether éthylique de l'acide formique.	0,005	4,8
— de l'acide acétique.	0,228	221,3
— de l'acide butyrique normal	0,014	13,6
Ethers d'acides gras supérieurs.	0,020	19,4
Alcool propylique normal.	0,027	26,2
— isobutylique.	0,081	78,6
— amylique.	0,014.2	13,8
Acide cyanhydrique	0,031	30,1
Aldéhyde benzoïque.	0,001	9,7
Acide benzoïque.	0,014	13,6
Ether éthylique de l'acide benzoïque.	traces	traces
Furfurol.	5,570	5.407,7
Glycérol et Isobutylène-glycol.	82,400	80.000,0
Extrait sec.	7,300	7.087,4
Matières minérales.	0,001.7	1,6
Cuivre (métal).	4,780	4.640,7
Acidité fixe en acide malique.	3,495	3.393,2
— en SO ⁴ H ²	1,780	1.728,1
Sucre réducteur.		

(1) WINDISCH a exprimé les résultats de cette analyse en grammes pour 100 litres de cerises et pour 100 kgs d'alcool absolu. Pour la facilité des comparaisons nous les présentons en grammes par litre de vin et en milligrammes pour 100 cmc d'alcool à 100°.

Nous avons eu l'occasion de faire l'analyse de quelques vins de cerises préparés avec des cerises à kirsch de la région de Fougerolles. Trois échantillons de ce liquide nous ont été fournis par des producteurs de la Haute-Saône; le quatrième a été préparé par nous-même, au laboratoire. Nous y avons déterminé la densité, le degré alcoolique, l'extrait sec à 100°, l'extrait dans le vide, le sucre réducteur, l'acidité totale, l'acidité fixe, l'acidité volatile (par différence), les éthers et l'acide cyanhydrique.

Nous avons effectué ces déterminations et dosages sur la liqueur limpide obtenue après expression et filtration de la masse fermentée. D'une façon générale nous avons employé les méthodes classiques appliquées aux analyses des vins. Pour le dosage des éthers et de l'acide cyanhydrique nous avons eu recours aux techniques que nous allons exposer.

Ethers. — 100 cm³ de vin de cerises, exactement mesurés, ont été distillés aux deux tiers. L'extrémité du réfrigérant était reliée à un tube en verre qui venait plonger dans quelques cm³ d'eau contenus dans un petit ballon. Le distillat a été neutralisé avec de la soude en présence de phénolphtaléine, puis additionné de 10 cm³ de NaOH $\frac{N}{10}$. Nous avons effectué la saponification à froid en abandonnant le mélange, pendant 24 heures, dans le ballon hermétiquement bouché. Au bout de ce temps le liquide alcalin a été acidifié avec 10 cm³ de SO⁴H² $\frac{N}{10}$, puis l'excès de cet acide a été titré avec de la soude décimale dont chaque cm³

ainsi employé correspond à 0 gr. 0088 d'acétate d'éthyle.

Acide cyanhydrique. — Dans un ballon d'une capacité d'un litre et relié à un réfrigérant d'un mètre de long nous avons distillé 200 cm³ de vin de cerises. Les parties condensées ont été reçues dans 10 cm³ d'ammoniaque. Pendant toute l'opération le vin mousse abondamment, mais principalement vers la fin lorsqu'il ne reste plus qu'une vingtaine de cm³ de liquide résiduel. Aussi est-il malaisé de pousser la distillation plus loin; nous l'avons arrêtée après avoir recueilli environ 180 cm³ de distillat. Ce dernier a été additionné de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium puis titré au moyen d'une liqueur de $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{50}$ dont chaque cm³ correspond à 0 gr. 00108 d'acide cyanhydrique.

Pour bien observer le léger trouble que produit un excès de ce réactif il est prudent d'opérer à la lumière du jour. Après addition de chaque goutte de liqueur argentique on examine le contenu du ballon en le tenant sur un fond noir (par exemple en se plaçant sous l'ouverture d'une porte ou d'une fenêtre, le regard dirigé vers l'intérieur *obscur* de la pièce).

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats de nos analyses.

TABLEAU.

COMPOSITION en grammes par litre	1	2	3	4
Densité.	1021	1034	1022	1021
Degré alcoolique . . .	6°4	7°9	7°4	7°7
Extrait sec à 100° . . .	63,16	100,80	61,52	73,29
— dans le vide. . .	76,0	117,40	76,60	84,22
Sucre réducteur	2,25	3,13	1,26	1,08
Acidité totale (en SO ⁴ H ²).	9,67	7,84	8,82	7,42
Acidité fixe (en SO ⁴ H ²).	7,84	6,98	7,59	5,56
Acidité volatile (en CH ³ COOH).	2,24	1,05	1,50	2,27
Ethers (en acétate d'é- thyle).	0,645	0,531	0,712	0,539
Acide cyanhydrique. .	0,0132	0,0129	0,0113	0,0120
MILLIGRAMMES pour 100 cm ³ d'alcool à 100°				
Acides volatils.	3.500,0	1.329,1	2.027,0	2.948,0
Ethers.	1.007,8	671,7	962,1	700,0
Acide cyanhydrique. .	20,6	16,3	15,2	15,5

Ces chiffres se rapportent aux vins de cerises filtrés, mais non à la masse brute qui contient beaucoup de matières solides insolubles. A volumes égaux celle-ci est moins riche en alcool que le filtrat. Par contre le dosage de l'acide cyanhydrique fournit des chiffres plus élevés, comme nous avons eu l'occasion de le constater. Une certaine quantité de cet acide est retenue dans les noyaux et se trouve libérée au cours de l'ébullition et de la distillation.

Pour effectuer ces deux dosages dans la masse brute

nous avons opéré de la façon suivante: 500 cm³ de masse fermentée, mesurés aussi exactement que possible, ont été distillés jusqu'à obtention de 200 cm³ de distillat. Après refroidissement du résidu, devenu très épais, nous l'avons dilué avec 200 cm³ d'eau et soumis à une nouvelle distillation pour en recueillir encore une fois 200 cm³ de liquide que nous avons joints aux précédents et complétés à 500 cm³.

Une partie de cette liqueur (200 cm³) a été neutralisée et redistillée pour la détermination du degré alcoolique. L'autre partie a servi au dosage de l'acide cyanhydrique. La comparaison entre la teneur du vin filtré et celle de la masse brute fait bien ressortir les différences:

		DEGRÉ alcoolique	CNH en mgr. par litre
1	Masse brute.	6°2	14,8
	Vin filtré.	6°4	13,2
2	Masse brute.	7°6	14,9
	Vin filtré.	7°9	12,9
3	Masse brute.	7°1	12,4
	Vin filtré.	7°4	11,3
4	Masse brute.	7°4	13,6
	Vin filtré.	7°7	12,0

La composition du produit de la fermentation des cerises n'est pas stable. Elle varie sous l'influence du temps et de l'air: la teneur en acides volatils et en éthers augmente et les noyaux fournissent davantage d'acide cyanhydrique et d'aldéhyde benzoïque.

II. - Le rôle des noyaux dans la fermentation des cerises

À la suite d'une expérience au cours de laquelle il avait fait fermenter des pulpes de cerises, BOUSSINGAULT (4) a constaté la présence d'acide cyanhydrique dans le liquide de fermentation et dans le spiritueux qu'il en avait retiré. Il en a conclu que cet acide ou ses éléments générateurs devaient se trouver dans les pulpes.

En faisant fermenter des cerises dont les noyaux avaient été préalablement concassés, WINDISCH (43) a remarqué que les vins qui en résultaient n'étaient pas plus riches en acide cyanhydrique que d'autres obtenus en présence des noyaux entiers.

Il nous a paru intéressant de renouveler les expériences de ces deux auteurs, afin de mettre en évidence le rôle que jouent les noyaux dans la préparation du kirsch. Dans ce but nous avons fait fermenter des cerises à kirsch selon trois modes différents:

- a) cerises entières avec leurs noyaux;
- b) cerises avec leurs noyaux préalablement concassés;
- c) cerises sans leurs noyaux (pulpes).

Nous avons, de la sorte, parallèlement mis en œuvre trois échantillons de cerises provenant de Fougerolles et de ses environs.

Les fruits constituant l'échantillon 1 étaient un mé-

lange de guignes noires et rouges, cueillies depuis deux jours et sensiblement flétries. Ceux des échantillons 2 et 3 étaient des cerises noires fraîchement cueillies.

Pour la fermentation des fruits entiers, telle qu'on l'effectue en vue de la préparation du kirsch, nous avons employé 5 à 7 kgrs de chaque échantillon de cerises. Nous les avons introduites dans des bonbonnes de 10 litres que nous avons fermées avec des bouchons traversés par des tubes en verre. Chacun de ces tubes venait plonger dans une bouteille contenant 200 grs d'alcool à 50° bien neutre et munie d'un tube à dégagement assez long où venait s'échapper le gaz carbonique après avoir barboté dans l'alcool dilué. Ce système avait pour but de mettre la masse en fermentation à l'abri de l'air; il devait également nous permettre, par l'examen du liquide de lavage, de juger de l'importance de quelques produits volatils entraînés.

Pour le deuxième mode de fermentation nous avons extrait les noyaux des cerises pour les écraser, puis nous avons introduit le tout dans des bouteilles de 2 litres que nous avons fermées avec des bouchons traversés par des tubes en verre. Nous avons ainsi employé 2 kgs de chaque sorte de cerises.

Pour le troisième mode enfin nous avons mis à fermenter les pulpes seules, sans noyaux, par quantités de 2 kgs.

Préalablement nous avons déterminé dans les divers sucs de cerises la densité, l'extrait sec à 100°, le sucre et l'acidité totale.

La fermentation spontanée s'est établie normalement et s'est poursuivie à une température moyenne de 20°

à 22°. Après 15 jours, lorsque le dégagement gazeux était devenu insensible, nous avons bouché hermétiquement tous les récipients et deux mois plus tard nous en avons analysé le contenu.

Nous avons consigné dans le tableau suivant les résultats de nos déterminations et dosages.

TABLEAU,

COMPOSITION en grammes par litre		Densité	Degré alcoolique	Extrait sec à 100°	Extrait dans le vide	Sucre réducteur	Acidité totale en SO ₃ H ²	Acidité fixe en SO ₃ H ²	Acidité volatil en CH ³ COOH	Ethers en acétyle d'éthyle	milligrammes CNH
1	Suc frais	1.078		205,25		136,05	6,86				
	Cerises entières	1.020	8°3	76,20	88,0	0,53	7,35	4,90	3,00	0,616	12,42
	Cerises avec noyaux cassés	1.013	8°9	49,72	62,6	0,16	13,23	7,84	6,59	0,827	12,42
	Pulpes sans noyaux	1.018	7°9	61,88	77,6	0,51	9,80	5,14	5,70	0,783	1,62
2	Suc frais	1.071		185,50		122,75	7,84				
	Cerises entières	1.026	6°7	81,00	91,0	2,40	6,61	6,37	0,29	0,422	12,96
	Cerises avec noyaux cassés	1.013	7°6	48,80	58,6	0,15	11,76	6,12	6,90	0,651	11,34
	Pulpes sans noyaux	1.020	7°1	62,40	74,0	1,98	4,16	3,92	0,29	0,308	2,16
3	Suc frais	1.080		210,50		138,65	7,35				
	Cerises entières	1.019	8°0	61,72	72,4	0,50	8,33	5,63	3,30	0,554	10,80
	Cerises avec noyaux cassés	1.014	8°9	48,72	62,0	0,16	11,27	6,37	5,99	0,792	12,69
	Pulpes sans noyaux	1.021	8°1	65,52	81,0	1,95	5,26	4,90	0,44	0,360	2,70

Nous allons brièvement exposer les observations que l'on peut tirer de l'examen de ces résultats.

La quantité d'alcool formé par rapport à celle du sucre disparu semble aussi grande que possible, puisque pratiquement, et dans les cas les plus favorables, environ 5 % de la matière sucrée fermentent au profit des produits secondaires. Les vins de cerises obtenus en présence des noyaux cassés accusent le titre alcoolique le plus élevé.

L'extrait sec des liqueurs vineuses est abondant et d'ailleurs très variable. Il est relativement faible dans les produits fermentés en présence des noyaux brisés.

Une petite quantité seulement de matière sucrée a résisté à l'action des levures. Les vins de cerises précédemment analysés n'en renferment, eux aussi, que des traces. Au cours de plusieurs essais, BOUSSINGAULT (4) avait constaté que la fermentation spontanée des cerises laissait 25 à 35 % de sucre indécomposé. Celui-ci offrait une particularité remarquable: il réduisait la liqueur cuivrique, mais ne fermentait plus après addition de levures. Nous croyons que les faits signalés par cet auteur sont exceptionnels et que l'infermentescibilité du sucre devait résulter des conditions spéciales du milieu (1).

L'acidité du suc de cerises, qui est fixe, diminue au cours de la fermentation, malgré la formation d'acide

(1) Les difficultés qu'on éprouve à faire fermenter des vins restés doux par suite d'une température excessive, écrivent CHABERT et ROOS, tiennent à ce que le milieu contient une substance éliminée par la levure elle-même et toxique pour cette levure.

succinique. Cette diminution est due à la dégradation de l'acide malique qui se transforme en acide lactique (1).

Mais l'acidité totale du vin est plus élevée que celle du suc, grâce à l'apparition d'acides volatils. Les noyaux écrasés ont contribué à la formation d'une somme d'acides volatils plus élevée que dans les autres cas.

Le taux des éthers est variable; il est élevé lorsque l'acidité du vin est elle-même élevée.

Tous les vins de cerises renferment de l'acide cyanhydrique, même ceux dans la préparation desquels il n'est entré aucun noyau.

Nous avons voulu vérifier sur les cerises mêmes l'hypothèse de BOUSSINGAULT pour savoir si cet élément se trouvait dans les pulpes. A cet effet nous avons broyé au mortier des pulpes de cerises fraîches et nous les avons introduites dans un ballon. Dans le col nous avons fixé un papier de SCHÖENBEIN et un papier de GUIGNARD: après 24 heures ils n'avaient pas changé de couleur. Nous avons alors chauffé le contenu du ballon: aussitôt le papier au gaïac a bleui et le papier micro-sodé a pris, un peu moins rapidement, une teinte rouge-orangé.

Nous avons, d'autre part, distillé du suc de cerises. Au distillat nous avons ajouté quelques gouttes d'une teinture de gaïac fraîchement préparée (0 gr. 1 % de résine de gaïac dans 100 cm³ d'alcool à 50°) et 2 gouttes.

(1) 1 gramme d'acide malique donne 0 gr. 67 d'acide lactique; or 1 gramme d'acide malique correspond, au point de vue acidité, à 0 gr. 73 d'acide sulfurique, et 0 gr. 67 d'acide lactique à 0 gr. 364 seulement, ce qui équivaut à une perte d'acidité d'environ 50 %.

d'une solution de sulfate de cuivre à 0 gr. 1 % : il s'est développé une coloration bleue pâle.

Quoique ces réactions ne soient pas absolument spécifiques de l'acide cyanhydrique on peut admettre que, dans les conditions de l'expérience, elles indiquent sa présence.

Les vins de cerises préparés en présence des noyaux cassés accusent une teneur en acide cyanhydrique sensiblement égale à celle des vins obtenus dans les conditions ordinaires. Nous avons pensé que les moûts dans lesquels macéraient les noyaux écrasés devaient être primitivement riches en acide cyanhydrique, mais que la majeure partie de celui-ci était entraînée par le gaz carbonique au cours de la fermentation. Cette supposition ne s'est pas trouvée vérifiée après l'expérience suivante: Nous avons fait aboutir le tube à dégagement d'une bouteille renfermant le moût aux noyaux écrasés (cerises n° 3) dans un flacon laveur contenant de l'eau. Après la fermentation qui était particulièrement tumultueuse nous avons dosé l'acide cyanhydrique dans cette eau de lavage. Nous avons trouvé 0 mgr. 43 qui représentent la totalité de cet acide perdue par les 2 kgs de moût (en négligeant la petite quantité qui a pu être chassée du liquide de lavage lui-même). Contrairement à ce que nous avions supposé, la perte par entraînement est faible.

Il semble donc que le fait d'écraser les noyaux ne soit pas une cause d'enrichissement du vin de cerises en acide cyanhydrique. Il constituerait plutôt une cause de perte puisque pendant le concassage-même l'amygdaline commence à se dédoubler.

A côté du dosage de l'acide cyanhydrique nous avons essayé d'effectuer celui de l'aldéhyde benzoïque. Nous avons, à cet effet, fait agir le réactif de FISCHER au chlorhydrate de phénylhydrazine sur le produit de la distillation de 200 cm³ de vin de cerises. Dans la plupart des cas la réaction est restée négative; quelquefois nous avons aperçu un très léger trouble cristallin. Cependant l'aldéhyde benzoïque est avec l'acide cyanhydrique issue d'une même réaction génératrice et les deux éléments se forment en proportions équivalentes (l'amygdaline fournit pour 27 parties d'acide cyanhydrique 106 parties d'aldéhyde benzoïque). Comme les vins examinés renferment en moyenne 12 mgrs d'acide cyanhydrique leur teneur en aldéhyde benzoïque devrait être, en théorie, d'environ 50 mgrs. Or à ce taux, ce corps est bien décelable et dosable. Mais la benzaldéhyde est un produit assez instable. Elle est, en particulier, facilement oxydable et se transforme en acide correspondant qui s'éthérifie à son tour, comme le prouve l'analyse de WINDISCH. Elle possède d'autre part la propriété de se condenser avec des acides et des aldéhydes de la série grasse qui se trouvent présents dans le vin de cerises. En effectuant une fermentation alcoolique en présence d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde éthylique NEUBERG (35) a notamment obtenu un produit de condensation, l'acétylphénylcarbinol $C^6H^5 - CHOH - CO - CH^3$. C'est donc dans l'instabilité de la benzaldéhyde et dans la facilité avec laquelle elle semble pouvoir former des combinaisons d'allure différente que nous croyons trouver l'explication du

résultat négatif que nous ont donné nos essais de dosage.

Nous avons enfin examiné sommairement le contenu des différents flacons laveurs reliés aux bonbonnes dans lesquelles nous avons fait fermenter les cerises entières. Après élimination du gaz carbonique au réfrigérant à reflux le liquide s'est révélé neutre. Nous y avons décelé de faibles traces d'acide cyanhydrique au moyen de la réaction de SCHÖENBEIN (la réaction au papier picrosodé est restée négative). Le réactif de NESSLER a produit une légère teinte jaune indiquant des traces d'aldéhyde ou d'ammoniaque.

DEUXIÈME PARTIE

CHÂPITRE PREMIER

I. - La distillation du kirsch

Environ deux mois après la cueillette des cerises, lorsque la fermentation est complètement terminée, on procède à la distillation du kirsch. Mais souvent on attend plus longtemps; les fermiers et cultivateurs distillent lorsque la plupart des travaux des champs sont terminés et leur laissent quelque loisir.

Beaucoup de producteurs sont d'avis que le kirsch gagne en arôme et en finesse s'il n'est distillé que plusieurs mois après la fermentation. L'emploi des tonneaux debout et ouverts, dans lesquels la masse fermentée n'est qu'incomplètement protégée par la croûte qui la recouvre, ne permet pas toujours d'attendre bien longtemps. Mais dans des fûts bouchés et remplis, le vin de cerises se conserve bien et l'évaporation est réduite au minimum.

Avant de procéder à la distillation on enlève la croûte des récipients ouverts et on la rejette. Formée de débris cellulósiques et de matières pectiques coagulées, parsemée de larves et de vers, elle a subi des oxydations et

fermentations secondaires qui l'ont rendue inutilisable. On brasse ensuite la masse et on l'introduit dans la chaudière.

Les appareils employés sont des alambics simples, formés d'une chaudière en cuivre dont la contenance varie de 50 à 150 litres et plus, surmontée d'un chapiteau à *tête de maure*, relié à un serpentín. Celui-ci n'est souvent qu'un simple tube droit qui traverse, sur une longueur d'un à deux mètres, un récipient d'eau froide.

On distille à feu nu, au bois. Le kirsch ainsi préparé a la réputation d'être supérieur à celui distillé au bain-marie ou à la vapeur. À côté des alambics simples, qui seuls sont en usage chez les petits producteurs, les distillateurs emploient des appareils plus perfectionnés, genre Egrot et Deroy, réservés surtout pour la préparation des coupages ou kirschs de fantaisie.

Afin d'éviter de brûler les parties solides de la masse fermentée, lorsqu'on distille à feu nu, on garnit le fond de la chaudière de paille en la maintenant par des bâtons disposés en croix et coincés entre les parois du récipient. On remplit la chaudière aux quatre cinquièmes environ et l'on chauffe activement pour porter le liquide à l'ébullition. Dès que celle-ci commence, on réduit le feu pour éviter l'entraînement de la mousse. Le distillat doit couler en mince filet ininterrompu. Il faut éviter de faire *cracher* l'alambic tout en distillant dans un minimum de temps.

Les premières parties du distillat ou *produits de tête* sont recueillies à part. Elles sont troubles et bleuâtres,

presque toujours chargées de cuivre ou de sels métalliques provenant des appareils. Le liquide limpide qui coule ensuite constitue le kirsch, accusant en moyenne une force alcoolique de 50 à 55 degrés. Lorsque la proportion d'alcool diminue sensiblement, le distillat redevient trouble et opalescent. On recueille encore à part ces *produits de queue* ou *petites eaux*, en chauffant plus activement, tant qu'elles conservent la propriété de s'enflammer au contact du feu. Produits de tête et de queue sont mélangés au chargement suivant et repassés à la distillation.

Dans tout le pays vosgien, cette façon de fabriquer le kirsch est sensiblement uniforme. Ailleurs, particulièrement en Alsace, on procède quelques fois différemment. On distille pour retirer d'abord tout l'alcool, sans séparer les différentes parties du distillat les unes des autres, et dans une deuxième opération on rectifie cette eau-de-vie brute en donnant au kirsch un titre alcoolique voisin de 50°.

Quel que soit le mode de travail, tout l'art du distillateur consiste à éliminer les produits de mauvais goût pour ne conserver à l'eau-de-vie que ceux qui lui donnent son arôme et son cachet. Le kirsch doit être d'une transparence limpide et incolore. Pour lui garder cet aspect, on le conserve dans des bonbonnes en verre, autrefois dans des bouteilles appelées *bots*, faites à la main et de forme caractéristique. Les récipients sont placés dans des greniers; souvent on ne les bouche qu'imparfaitement afin de hâter le vieillissement du spiritueux. Mais il semble qu'à travers les bouchons de liège, il puisse pénétrer une quantité d'air suffisante pour favo-

riser l'éthérification. Récemment distillé, le kirsch accuse un goût de *vert* assez prononcé qu'il perd peu à peu. Il s'améliore au bout de quelques mois — après plusieurs bonnes gelées, dit-on — mais il n'acquiert ses propriétés recherchées qu'après 3 ou 4 ans.

II. - Composition du kirsch

A côté de l'eau et de l'alcool éthylique qui sont ses principaux constituants, le kirsch renferme une grande partie des substances volatiles du vin de cerises, ainsi que certains principes qui se forment au cours de la distillation. Sa composition a été étudiée par WINDISCH (43) qui a soumis de grandes quantités de cette eau-de-vie à la distillation fractionnée pour en isoler et déterminer les divers éléments. Nous reproduisons dans le tableau suivant les résultats de trois analyses de kirschs d'Alsace effectuées par ce chimiste.

TABLEAU.

COMPOSITION EN MILLIGRAMMES ⁽¹⁾	KIRSCH N° 1		KIRSCH N° 2		KIRSCH N° 3	
	par litre de kirsch	pour 400 cme d'alcool à 100°	par litre de kirsch	pour 400 cme d'alcool à 100°	par litre de kirsch	pour 400 cme d'alcool à 100°
Densité	0,9372		0,9324		0,9358	
Degré alcoolique ⁽²⁾	51°9		54°9		52°6	
Alcool éthylique (en grammes)	412,0		436,0		418,0	
Aldéhyde acétique.	46,0	8,86	21,0	3,82	40,0	7,60
Acétal.	16,0	3,08	8,0	1,45	16,0	3,04
Acide formique.	13,0	2,50	9,0	1,64	14,0	2,66
— acétique.	626,0	120,61	562,0	102,36	716,0	136,12
— butyrique normal.	29,0	5,58	20,0	3,64	35,0	6,65
Acides gras supérieurs, surtout caprique et caproïque puis caprylique, ainsi qu'un autre acide gras (palmitique?)	38,0	7,32	28,0	5,10	29,0	5,51
Éther éthylique de l'acide formique.	21,0	4,04	12,0	2,18	16,0	3,04
— — — acétique.	753,0	145,08	657,0	119,67	1.204,0	228,89
— — — butyrique n.	45,0	8,67	32,0	5,82	47,0	8,93
Éthers d'acides gras supérieurs, surtout des acides caprique et caproïque, ainsi que d'un autre acide gras (palmitique?) et						

— isobutylique.	62,0	11,94	35,0	6,37	56,0	10,64
— amylique.	258,0	49,71	200,0	36,43	334,0	63,49
Acide cyanhydrique total.	79,8	15,37	31,3	5,70	102,2	19,43
— libre.	51,4	9,90	19,6	3,57	69,8	13,27
— combiné.	28,4	5,47	11,7	2,13	32,4	6,16
Alldéhyde benzoïque.	13,0	2,50	4,0	0,72	20,0	3,80
Cyanhydrine de benzaldéhyde.	140,0	26,97	58,0	10,56	159,4	30,30
Acide benzoïque.	0,6	0,11	traces	traces	3,0	0,57
Ether éthylique de l'acide benzoïque.	84,0	16,18	59,0	10,74	120,0	22,81
Furfurol.	5,8	1,11	7,3	1,33	4,6	0,87
Ammoniaque et petites quantités de bases organiques.	4,1	0,79	5,2	0,94	2,7	0,51
Produits huileux, neutres, à point d'ébullition élevé et d'odeur agréable	3,0	0,57	3,5	0,63	5,0	0,95
Glycérol et Isobutylène-glycol.	17,0	3,27	12,0	2,18	23,0	4,37
Extrait sec.	108,0	20,81	127,3	23,18	167,6	31,86
Matières minérales.	62,0	11,94	69,4	12,64	93,3	17,73
Cuivre (métal).	16,3	3,14	19,5	3,55	27,4	5,21

(1) WINDISCH a exprimé les résultats de ces analyses en grammes pour 100 litres de kirsch et pour 100 kgs d'alcool absolu. Pour la facilité des comparaisons nous les présentons en milligrammes par litre de kirsch et pour 100 cm³ d'alcool à 100 °.

(2) Nous avons calculé le degré alcoolique d'après le poids de l'alcool éthylique.

Le kirsch n° 2 a été retiré du vin de cerises dont nous avons indiqué la composition dans le chapitre précédent. Le kirsch n° 3 obtenu avec un vin de merises n'a été distillé que six mois après la fermentation; sa teneur en acides, éthers, acide cyanhydrique et aldéhyde benzoïque est nettement plus élevée que celle des deux autres échantillons.

Ces trois analyses représentent un travail long et délicat. Dans la pratique courante, on se contente d'effectuer un plus petit nombre de déterminations en groupant et en dosant la plupart des éléments par fonctions chimiques: acides, aldéhydes, éthers, alcools supérieurs. Il est donc de quelque intérêt d'examiner les proportions des divers principes entrant dans chacun de ces groupes.

Parmi les acides volatils l'acide acétique est le plus important: il est accompagné de l'acide formique et d'acides à poids moléculaire plus élevé. Leur somme varie d'un produit à l'autre: elle est élevée pour les kirschs, comparativement avec celle des eaux-de-vie de vins. Leurs proportions ressortent, d'après les analyses de WINDISCH, de la façon suivante:

	1	2	3	Moyenne
Acide formique.	1,8	1,5	1,8	1,7
— acétique.	88,7	90,8	90,2	89,9
— butyrique.	4,1	3,2	4,4	3,9
Acides gras supérieurs	5,4	4,5	3,6	4,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Contrairement aux acides, les aldéhydes sont peu abondantes. L'aldéhyde acétique représente, avec l'acétal, la presque totalité de ce groupe, dans lequel n'entrent d'ailleurs ni le furfurol ni l'aldéhyde benzoïque que l'on dose à part.

Les éthers constituent l'impureté volatile la plus importante du kirsch. Tous les acides contenus dans cette eau-de-vie forment des combinaisons avec l'alcool; les proportions des divers éthers qui en résultent sont comparables à celles des acides correspondants:

	1	2	3	Moyenne
Ether de l'acide formique.	2,3	1,6	2,0	1,9
Ether de l'acide acétique.	82,6	85,4	85,0	84,5
Ether de l'acide butyrique.	4,9	4,2	4,2	4,4
Ethers d'acides gras supérieurs.	10,2	8,8	8,8	9,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

La composition du groupe des alcools supérieurs dépend essentiellement de la matière première et des conditions dans lesquelles elle a fermenté. D'après les trois analyses données elle s'établit ainsi:

TABEAU

	1	2	3	Moyenne	Eau-de-vie de Surgères d'après Claudon et Morin
Alcool propylique .	10,6	9,6	6,5	8,9	12,1
« isobutylique	17,3	13,5	13,4	14,7	2,9
« amylique...	72,1	76,9	80,1	76,4	85,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

L'alcool amylique est de beaucoup le plus abondant et représente sensiblement les 8/10 des alcools supérieurs. Mais tandis que dans les eaux-de-vie de vins, l'alcool propylique vient en deuxième lieu et dépasse en quantité l'alcool isobutylique, dans le kirsch la proportion est inverse.

A côté de ces diverses substances qui constituent la plus grande partie des impuretés volatiles du kirsch il en est quelques autres qui offrent un intérêt particulier; ce sont le furfurol, l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde benzoïque.

Le furfurol ou aldéhyde pyromucique se rencontre dans presque toutes les eaux-de-vie. Il ne préexiste pas, ou très faiblement, dans la masse fermentée. Il prend naissance pendant la distillation, sous l'influence de la chaleur et des acides sur les parties cellulosiques des fruits (LINDET).

L'acide cyanhydrique est l'élément le plus caractéristique du kirsch. Il existe également, mais en quantité généralement plus faible, dans les eaux-de-vie de mirabelles et de quetsches. Dans le kirsch, on le trouve à la fois à l'état libre et à l'état combiné. WINDISCH ad-

met qu'il se lie à l'aldéhyde benzoïque, comme dans l'eau de laurier-cerise, pour former la cyanhydrine de benzaldéhyde $C^6H^5.CH(OH)CN$. Au cours de ses analyses il n'a pu isoler cette combinaison; il en a calculé la teneur d'après la quantité d'acide cyanhydrique combiné, un gramme de cet acide correspondant à 4 gr. 92 de cyanhydrine de benzaldéhyde.

D'après ROCQUES et LÉVY (37) l'acide cyanhydrique paraît lié à des dérivés gras. Ces deux chimistes ont constaté que des kirschs jeunes, récemment fabriqués, ne renfermaient que de l'acide cyanhydrique libre, mais que ce dernier, après quelques mois, entraînait en combinaison. Voici les expériences qu'ils ont faites:

Ils ont distillé différents kirschs, vieux de quelques mois à quelques années, de façon à recueillir séparément, pour chaque échantillon d'un litre, 9 fractions de 100 cm³ dans lesquelles ils ont dosé l'acide cyanhydrique. Ils ont pu observer que la quantité d'acide contenu dans les 9 prises allait en diminuant de la première à la cinquième, puis en augmentant légèrement, en passant par un *maximum* situé généralement entre la sixième et la septième fraction, pour diminuer de nouveau dans la huitième et la neuvième. Dans le résidu il restait encore, le plus souvent, des traces appréciables d'acide cyanhydrique.

En appliquant cette méthode de dosage à des kirschs préalablement saponifiés avec de la soude, puis acidifiés, ils ont remarqué que le *maximum* avait disparu: l'acide cyanhydrique allait en diminuant régulièrement de la première aux dernières fractions. Des kirschs très jeunes, mis en œuvre quelques jours après leur fabrication,

n'accusaient pas de *maximum* et se comportaient sensiblement comme la liqueur saponifiée; mais après deux mois leur allure devint différente et les *maxima* commencèrent à se dessiner.

La quantité d'acide cyanhydrique combiné paraît donc dépendre de l'âge du kirsch; elle peut par conséquent former une base d'appréciation du degré de vieillissement de cette eau-de-vie.

L'aldéhyde benzoïque ne semble pas exister en quantité notable dans le kirsch. On ne l'y trouve le plus souvent qu'à l'état de traces, parce que la majeure partie se transforme en acide, éther ou autre dérivé correspondant. Les analyses de WINDISCH montrent d'ailleurs que le benzoate d'éthyle est plus abondant dans les eaux-de-vie que l'aldéhyde benzoïque.

III. - Composition de quelques kirschs de Fougerolles ; comparaison entre ces kirschs et les vins de cerises qui ont servi à les préparer.

Nous avons fait l'analyse de quatre kirschs retirés des vins de cerises dont nous avons indiqué la composition page 49. Les trois premiers ont été distillés par des producteurs de la Haute-Saône ; le quatrième a été préparé par nous-même, au laboratoire.

Nous exposerons dans un autre chapitre les méthodes et techniques employées pour ces essais.

Voici la composition des quatre échantillons examinés.

TABLEAU.

MILLIGRAMMES par litre de kirsch	1	2	3	4
Degré alcoolique. . . .	52°2	50°8	50°0	57°7
Extrait sec.	40,0	traces	traces	0,0
Acidité totale (en acide acétique). . . .	1.296,0	840,0	1.332,0	612,0
Acidité volatile (en acide acétique). . .	1.267,0	811,0	1.297,0	612,0
Acidité fixe (en acide acétique). . . .	29,0	29,0	35,0	0,0
Aldéhydes (en aldéhyde acétique). . . .	31,0	54,9	100,0	56,8
Ethers (en acétate d'éthyle).	1.619,0	1.601,0	2.024,0	1.742,0
Alcools supérieurs (en alcool isobutylique). .	1.116,0	1.080,0	1.540,0	1.358,0
Furfurol.	4,3	14,5	2,9	11,2
Acide cyanhydrique. .	59,4	60,5	47,5	38,9
Aldéhyde benzoïque. .	13,5	traces	traces	traces.
MILLIGRAMMES pour cm ³ d'alcool à 100°				
Acides.	248,3	165,3	266,4	116,1
Aldéhydes	5,9	10,8	20,0	10,8
Ethers.	310,1	315,1	404,8	330,5
Alcools supérieurs. . .	213,7	212,6	77,0	257,7
Furfurol.	0,8	2,8	0,6	2,1
Non-alcool.	778,8	706,6	768,8	717,2

Nous avons préparé le kirsch n° 4 en distillant dix litres de cerises fermentées pour en retirer d'abord 2 litres 500 de spiritueux. Nous avons ensuite rectifié ce distillat dans un appareil en verre et nous avons ob-

tenu 1 litre 250 d'eau-de-vie dont la composition est comparable à celle des trois autres échantillons. Seule l'acidité est relativement faible.

En comparant ces kirschs aux vins de cerises correspondants, on constate qu'ils ne renferment qu'une partie des constituants volatils de ces derniers. Pour l'alcool, le bilan des quatre opérations s'établit de la façon suivante:

1	{	Masse fermentée. . .	360 litres à	6°2	}	alcool mis en œuvre.	44,100
		Produits de queue. .	110 —	19°8			
	{	Kirsch	41 —	52°8	}	alcool recueilli. . . .	40,097
		Produits de queue. .	113 —	16°9			
Différence.							4,003
Perte: 9 %.							
2	{	Masse fermentée. . .	100 litres à	7°6	}	alcool mis en œuvre.	11,660
		Produits de queue. .	20 —	20°3			
	{	Kirsch.	12 —	50°8	}	alcool recueilli	10,512
		Produits de queue. .	23 —	19°2			
Différence							1,148
Perte: 9,8 %.							
3	{	Masse fermentée. . .	320 litres à	7°1	}	alcool mis en œuvre.	37,920
		Produits de queue. .	80 —	19°0			
	{	Kirsch.	42 —	50°0	}	alcool recueilli	34,600
		Produits de queue. .	80 —	17°0			
Différence							3,320
Perte: 8,7 %.							
4	{	Masse fermentée. . .	10 litres à	7°4	}	alcool mis en œuvre.	0,740
		Kirsch.	1,250	à 52°7		alcool recueilli	0,659
Différence							0,081
Perte: 11 %.							

Les pertes sont assez considérables; elles varient sans doute avec les appareils distillatoires et d'après la façon dont l'opération est conduite. La température toujours très élevée du lieu où se fait la distillation favorise l'évaporation du spiritueux recueilli. Enfin une quantité appréciable de l'alcool reste dans les vinasses. On considère en général comme satisfaisant un rendement de 12 litres de kirsch aux environs de 50° pour 100 litres de masse mise en œuvre.

Quant aux impuretés volatiles du vin de cerises, elles ne se retrouvent que partiellement dans le kirsch. Une grande partie des acides volatils est retenue dans le liquide résiduel. Les différents distillats ne renferment que 30 à 40 % des éthers contenus dans le vin de cerises. On peut admettre qu'il en est de même pour les aldéhydes et les alcools supérieurs.

Les pertes en acide cyanhydrique sont également très élevées; elles varient, dans les 4 cas, de 20 à 40 %. ROUX et BONIS émettent à ce sujet les hypothèses suivantes: certains vins de cerises peuvent renfermer une grande proportion d'acide cyanhydrique combiné qui, distillant moins facilement, reste dans les vinasses; la température d'ébullition des vins très alcoolisés ou pauvres en matières extractives est relativement basse et ne favorise guère la décomposition et l'entraînement des combinaisons cyanées. L'examen des liquides résiduels ne nous a pas permis de confirmer ces hypothèses: nous n'y avons trouvé que des traces indosables d'acide cyanhydrique. Aussi croyons-nous qu'il faut attribuer ces pertes à l'évaporation au cours de la distillation.

Malgré toutes ces déperditions le kirsch contient,

proportionnellement, une plus grande quantité d'impuretés volatiles que le vin de cerises. Mais par rapport à l'alcool absolu le vin en renferme davantage que le distillat.

A côté des éléments volatils, on ne trouve dans le kirsch que très peu de matières fixes. L'extrait sec est généralement très faible, constitué de substances entraînées par les vapeurs, ou de sels métalliques provenant des appareils distillatoires. Les vapeurs acides attaquent en effet les parois du chapiteau et du serpentin, d'autant plus que celles-ci sont d'un nettoyage difficile et peuvent s'oxyder ou se carbonater. Dans quelques kirschs examinés, nous avons trouvé des traces de cuivre que nous avons mises en évidence à l'aide de la teinture de gaïac.

IV. - Les sous-produits de la distillation du kirsch

Produits de tête. — On les recueille à part tant qu'ils coulent troubles. Ils ne représentent qu'une faible partie du distillat, 1/4 de litre environ pour une charge de 100 à 150 litres de vin de cerises.

Voici selon ROUX et BONIS la composition moyenne des produits de tête de plusieurs distillations successives:

COMPOSITION en milligrammes	PAR LITRE	POUR 100 cm ³ d'alcool à 100°
Degré alcoolique: 59°,7		
Acidité totale	690,0	115,0
Aldéhydes	197,0	33,0
Ethers	5.780,0	968,0
Alcools supérieurs.	812,0	136,0
Furfurol	9,6	1,62
Acide cyanhydrique	40,0	—

Les éthers forment, à côté de l'alcool, la majeure partie des éléments volatils; ils sont plus abondants que dans le kirsch même. La teneur en aldéhydes et alcools supérieurs est également élevée.

L'aspect trouble des produits de tête est dû à la présence de matières métalliques.

Produits de queue. — Ils sont quantitativement beaucoup plus importants que les produits de tête. Nous en avons examiné deux échantillons, recueillis à la suite de la distillation des kirschs n^{os} 1 et 2. Ils contenaient une petite proportion de produits de tête, environ 1 %. Leur composition s'établit ainsi:

COMPOSITION en milligrammes	1		2	
	par litre	pour 100 cmc d'alcool à 100°	par litre	pour 100 cmc d'alcool à 100°
Degré alcoolique	16°9		19°2	
Acidité totale	2.472,0	1.462,7	1.416,0	737,4
Aldéhydes	traces	traces	traces	traces
Ethers.	1.144,0	676,9	1.056,0	550,0
Alcools supérieurs. . .	240,0	142,0	320,0	166,6
Furfurol	14,3	8,4	28,5	7,3
Acide cyanhydrique	21,6		14,0	
Aldéhyde benzoïque	0,0		0,0	

L'acidité est très élevée ainsi que la somme des éthers; le furfurol est plus abondant que dans le kirsch. Par contre la teneur en alcools supérieurs est faible; les aldéhydes n'existent qu'à l'état de traces. L'acide cyanhydrique est présent, tandis que l'aldéhyde benzoïque fait défaut.

Vinasses. — Nous les avons examinées très sommairement. Les chiffres que nous indiquons se rapportent au liquide filtré.

TABLEAUX.

COMPOSITION EN GRAMMES PAR LITRE	1	2
Alcool	traces	traces
Acidité totale (en SO^4H^2)	10,53	8,33
— fixe (en SO^4H^2)	8,90	7,35
— volatile (en CH^3COOH)	2,0	1,20
Acide cyanhydrique	traces	traces

L'acidité totale et l'acidité fixe sont plus fortes que dans les vins de cerises par suite de la concentration des liquides; l'acidité volatile reste très appréciable. Quant à l'acide cyanhydrique nous n'en avons trouvé que des traces, décelables par la réaction de SCHËNBEIN.

Le résidu solide de ces vinasses, constitué par les cerises désagrégées, ne trouve guère d'emploi dans l'agriculture. Son acidité et la présence des noyaux le rendent impropre à l'alimentation du bétail. Sa valeur alimentaire est d'ailleurs faible comme le fait ressortir l'analyse suivante (44) :

Eau	81,1 %	
Extrait sec	18,9 %	
Se décomposant en :		
Albumine	1,6	8,5
Graisse	0,9	4,8
Cellulose	7,0	37,0
Matières extractives non azotées	8,4	44,4
Matières minérales	1,0	5,3
	18,9	100,0

CHAPITRE II

Méthodes et techniques d'analyse des kirschs

L'analyse chimique des kirschs, telle qu'on l'effectue habituellement, comprend la détermination du degré alcoolique et le dosage des principes constitutifs les plus importants qui sont : l'acidité totale, l'acidité fixe, l'acidité volatile, l'extrait sec, les aldéhydes, les éthers, les alcools supérieurs, le furfurol, l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde benzoïque.

Nous exposerons dans ce chapitre les méthodes les plus usitées pour la pratique de ces essais. Au cours des analyses que nous avons effectuées, nous avons suivi d'une façon générale les indications de la méthode officielle. Dans certains cas, nous avons eu recours à des techniques un peu différentes que nous aurons l'occasion de décrire.

Degré alcoolique. — Pris directement sur l'eau de vie, au moyen de l'alcoomètre et à la température de 15°, il constitue le *degré apparent*. Celui-ci n'est exact que lorsque le spiritueux ne contient pas de matière solide en dissolution. On obtient le *degré réel* en redistillant

le liquide alcoolique pour le débarrasser des principes fixes qu'il peut renfermer.

Technique. — Dans une fiole jaugée, on mesure 250 cm³ de kirsch, prélevés à la température de 15°, et on les transvase dans un ballon relié à un réfrigérant descendant d'un mètre de long. On rince la fiole deux fois avec 10 cm³ d'eau que l'on réunit au liquide alcoolique. A l'extrémité du réfrigérant on fixe, au moyen d'un tube en caoutchouc, un tube en verre qu'on fait plonger jusqu'au fond d'un ballon jaugé de 250 cm³ contenant 10 cm³ d'eau. On distille très doucement d'abord, plus franchement vers la fin de l'opération. Lorsque les premières portions sont condensées, et au fur et à mesure que le ballon récepteur se remplit, on l'abaisse de sorte que le tube du réfrigérant ne plonge plus dans le distillat. On arrête l'opération quand le niveau du liquide distillé arrive à un ou deux centimètres du trait de jauge. On agite alors la liqueur alcoolique pour l'homogénéiser, on l'amène à la température de 15° pour la compléter, avec de l'eau distillée, à 250 cm³. Après avoir agité encore une fois, on détermine le degré alcoolique avec un alcoomètre sensible en opérant toujours à la température de 15°.

On pratique le dosage des aldéhydes, des éthers, des alcools supérieurs et du furfurol sur ce distillat préalablement amené très exactement au titre alcoolique de 50°. On emploie pour ces essais des procédés colorimétriques. L'intensité des réactions produites varie avec la quantité d'alcool éthylique en présence. Il est donc indispensable que l'eau-de-vie et la solution type servant à la comparaison aient le même titre alcoolique. On a

choisi celui de 50° parce qu'il s'approche le plus du degré normal de ces spiritueux.

Acidité totale. — On la détermine à l'aide d'une solution de KOH $\frac{N}{20}$ en présence de phénolphtaléine; on opère sur une prise de 25 cm³ de kirsch.

Acidité fixe. — Dans une capsule en verre, à fond plat, placée sur un bain-marie bouillant, on évapore aux 4/5° 25 cm³ d'eau-de-vie. On termine la dessiccation dans le vide, sur l'acide sulfurique. Le résidu est repris avec un peu d'eau bien neutre et titré, comme précédemment, avec de la lessive $\frac{N}{20}$.

Acidité volatile. — On la calcule par différence entre l'acidité totale et l'acidité fixe.

Les résultats sont exprimés en acide acétique qui représente d'ailleurs, dans le kirsch, les 9/10° des acides volatils.

Extrait sec à 100°. — 25 cm³ de kirsch, placés dans un verre à fond plat, taré, sont évaporés et maintenus au bain-marie pendant 3 heures consécutives. Le résidu constitue l'extrait sec que l'on évalue par pesée.

Aldéhydes. — Dans ce groupe entrent principalement l'aldéhyde acétique et l'acétal, le furfurol et l'aldéhyde benzoïque étant dosés à part. Les kirschs sont en général pauvres en aldéhydes et leur titrage ne peut être fait par les procédés volumétriques en usage. On a recours à des méthodes colorimétriques, plus sensibles, mais qui ne donnent des résultats satisfaisants que lorsqu'on observe certaines conditions requises,

En Suisse et en Allemagne on utilise surtout le chlorhydrate de métaphénylène-diamine, formant avec les aldéhydes une combinaison qui se manifeste par la production d'une coloration jaune, comparable à celle d'une solution type.

En France on donne la préférence à la réaction indiquée par GAYON et SCHMITT au bisulfite de rosaniline incolore, qui reprend, en présence d'aldéhyde, une coloration rose plus ou moins accentuée. Mais toutes les aldéhydes ne provoquent pas la même intensité de coloration. L'aldéhyde acétique se comporte comme la plus énergique vis-à-vis du bisulfite de rosaniline; l'acétal marque une action voisine de la sienne. Or ces deux substances forment à peu près la totalité du groupe, de sorte que le résultat fourni par ce dosage colorimétrique correspond sensiblement à la teneur réelle en aldéhydes. Le furfurol et l'aldéhyde benzoïque ne sont pas affectés, ou très faiblement, par le réactif. Par contre l'alcool fait varier l'intensité de la coloration, d'où la nécessité de faire la comparaison de l'échantillon avec une solution d'aldéhyde type au même titre alcoolique, c'est-à-dire à 50°.

Technique. — Dans deux tubes à essai d'une capacité d'environ 20 cm³ on verse respectivement 10 cm³ de kirsch redistillé et amené à 50°, et 10 cm³ d'une solution d'aldéhyde acétique à 0 gr. 05 par litre d'alcool pur à 50° (cette concentration convient le mieux pour l'examen des kirschs). Puis, dans chacun de ces tubes, on met 4 cm³ de réactif au bisulfite de rosaniline, on bouche et on agite le mélange par retournement. Les colorations se développent plus ou moins rapidement

et atteignent leur maximum d'intensité au bout de 20 minutes; puis elles s'affaiblissent et finissent par disparaître. Il faut donc faire les réactions dans des conditions identiques de temps et même de température. La chaleur, en effet, peut provoquer la coloration dans un alcool exempt d'aldéhyde, mais lorsqu'elle ne dépasse pas 30° cet inconvénient n'est pas à craindre.

On fait la comparaison au colorimètre, après avoir laissé agir le réactif pendant 20 minutes. L'intensité de la coloration n'est pas tout à fait proportionnelle à la teneur en aldéhydes. Le calcul du rapport colorimétrique fournit le titre apparent qui s'éloigne d'autant plus du titre réel, que les deux liquides accusent des intensités de coloration différentes. CUNIASSE (11) a dressé des courbes indiquant la teneur réelle d'après la teneur apparente. La méthode officielle donne un tableau qui permet d'évaluer, d'après les indications du colorimètre, la quantité d'aldéhyde contenue dans l'alcool examiné. Mais les résultats obtenus, selon qu'on a eu recours à l'un ou à l'autre de ces tableaux, peuvent marquer quelques écarts. Aussi, pour un dosage précis, est-il indispensable de faire plusieurs essais en diluant soit l'échantillon, soit le type et en se basant sur les indications fournies par un premier examen. Plus la teneur en aldéhydes des deux liquides est voisine, plus le résultat de l'examen est exact.

Ethers. — On effectue leur dosage par saponification au moyen de la soude, en opérant sur l'eau-de-vie redistillée, amenée à 50°. ROCQUES (36) a constaté que le titrage des éthers pratiqué directement sur l'eau-de-vie, sans distillation préalable, donnait toujours des résul-

tats un peu plus élevés. Le degré alcoolique paraît sans influence sur la soude; la méthode officielle recommande cependant de réaliser la saponification sur le spiritueux à 50°. Il est vrai que divers facteurs peuvent faire varier les chiffres de ce dosage: la température, la durée du titrage, la dilution du liquide subissant plus ou moins l'action de l'air. Pour obtenir des résultats comparables, il est nécessaire de se placer dans des conditions toujours identiques. La soude, d'autre part, n'est pas sans action sur les aldéhydes dont elle provoque la résinification. Pour les eaux-de-vie riches en aldéhydes, on la remplace par une solution titrée de sucrate de chaux. Cependant nous ne croyons pas que pour les kirchs il y ait lieu de faire cette substitution.

Technique. — On neutralise exactement, en présence de phénolphthaléine, 50 cm³ de kirsch redistillé et titrant 50°, puis on ajoute 20 cm³ de soude déci-normale. On chauffe ce mélange pendant une heure au réfrigérant ascendant. Après refroidissement on verse dans la liqueur ainsi saponifiée 20 cm³ d'acide sulfurique déci-normal et l'on titre aussitôt l'excès de cet acide avec de la lessive $\frac{N}{10}$. La quantité de liqueur alcaline ainsi employée correspond à celle absorbée pendant la saponification. On exprime les résultats en acétate d'éthyle qui représente, dans le kirsch, 85 % de la totalité des éthers.

Alcools supérieurs. — Il existe pour ces homologues plusieurs méthodes de dosage dont aucune n'est cependant à l'abri de toute critique.

RÖSE (1) en 1888 a proposé un procédé (modifié de-

(1) *Zeitschr. angew. Chemie*, 1888.

puis par WINDISCH et FELLENBERG) basé sur l'extraction de ces alcools au moyen du chloroforme. On opère sur l'eau-de-vie ramenée exactement à 30°, débarrassée préalablement des principes qui pourraient également passer en solution dans le chloroforme (aldéhydes, furofuro, éthers). On emploie un volume très exactement mesuré de ce dernier et, dans une ampoule spéciale, on l'agite avec le spiritueux dilué. Les alcools supérieurs passent dans le chloroforme qui subit une augmentation de volume correspondant à leur teneur dans l'eau-de-vie analysée. Ce procédé n'est précis que lorsqu'il est exécuté avec toute une série de précautions fort minutieuses: propreté absolue des appareils, pureté du chloroforme, titre alcoolique rigoureusement de 30°, lecture des indications faites exactement à la température de 15°; une opération parallèle avec un alcool très pur à 30° s'impose pour le contrôle des appareils. Comme son exécution demande, en outre, un temps appréciable, on lui préfère en général des méthodes colorimétriques, plus pratiques, et qui donnent des résultats, sinon absolus, mais satisfaisants et comparables.

KOMAROWSKI (1) a indiqué un dosage colorimétrique des alcools supérieurs, repris par KREIS (24) et FELLENBERG et qui utilise la coloration rouge violacée produite par ces homologues en présence d'aldéhyde salicylique et d'acide sulfurique. Cette méthode donne de bons résultats à condition qu'on pratique la réaction sur l'échantillon et sur la solution type dans des conditions absolument pareilles. Les colorations provoquées dans les différents alcools ne marquent pas toujours la

(1) *Chemiker-Zeitung*, 1903.

même teinte et la comparaison en devient malaisée. On ne peut employer comme type qu'une eau-de-vie de nature identique à celle à examiner et, bien entendu, à teneur en alcools supérieurs exactement connue. MULLER (30) propose une solution d'alcools isoamylique et isobutylique dans l'alcool éthylique et qui donnerait une teinte comparable à celle des eaux-de-vie.

En France on emploie surtout le procédé SAVALLE, devenu officiel, basé sur une réaction indiquée par DUMAS: en présence d'alcools supérieurs, l'acide sulfurique pur produit une coloration jaune ou brune plus ou moins foncée qui se développe surtout à chaud. Les différents homologues ne donnent pas, à quantité égale, la même intensité de coloration. MOHLER indique les rapports suivants:

Alcool propylique	0
— isobutylique.	10
— amylique	3

L'alcool isobutylique présente la plus grande sensibilité vis-à-vis du réactif. On l'a choisi en France, comme type de comparaison; les résultats sont également exprimés en alcool isobutylique, quoiqu'il soit beaucoup moins abondant dans les eaux-de-vie que l'alcool amylique.

La réaction de DUMAS, comme d'ailleurs celle de KOMAROWSKI, n'est pas uniquement produite par les alcools supérieurs. Les aldéhydes et les éthers la provoquent également. D'autre part, la quantité d'alcool éthylique en présence fait varier l'intensité de la coloration. La réaction est même d'autant plus sensible que le titre alcoolique du liquide est élevé. Il faut donc

pratiquer l'essai sur l'eau-de-vie préalablement débarrassée des principes gênants et amenée à un titre alcoolique égal à celui du type.

La méthode officielle ne prescrit pas la destruction des éthers. Leur saponification préalable rapprocherait davantage le résultat final de la réalité.

L'élimination des aldéhydes peut être réalisée par plusieurs procédés. Certains ont pour principe de les engager dans une combinaison stable, non volatile, d'où les alcools peuvent ensuite être éloignés par distillation. MOHLER a proposé à cet effet le phosphate d'aniline dont l'emploi est devenu officiel. Mais la combinaison aldéhydique que forme ce réactif peut être détruite si la distillation est poussée trop loin. ROCQUES a préconisé, avec GIRARD, le chlorhydrate de métaphénylène-diamine qui forme avec les aldéhydes un corps stable que la température de l'ébullition ne modifie pas. La destruction des aldéhydes peut aussi être réalisée au moyen du nitrate d'argent, en présence de potasse. Ce procédé a l'avantage d'éliminer, par une seule opération, et les aldéhydes et les éthers. Il permet, en outre, de détruire, dans les kirschs de fantaisie, l'aldéhyde benzoïque que les autres réactifs cités ne condensent pas, ou incomplètement.

Technique. — A 100 cm³ d'eau-de-vie redistillée et amenée à 50° on ajoute 1 cm³ d'aniline pure et 1 cm³ d'acide phosphorique (ou un gramme de chlorh. de métaphénylène-diamine) et quelques fragments de pierre ponce. On chauffe pendant une heure au réfrigérant à reflux. Après refroidissement on distille et l'on recueille exactement 75 cm³ de liquide qui renferment la totalité

de l'alcool éthylique et des alcools supérieurs; ce distillat marque à l'alcoomètre 66°7.

Pour la réaction colorée, on emploie comme type de comparaison une solution d'alcool isobutylique à 0 gr. 667 par litre d'alcool pur à 66°7, qui correspond au produit de la distillation, effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, d'une solution à 0 gr. 50 par litre d'alcool à 50°. ROCQUES (36) a remarqué qu'en effectuant la réaction sur des alcools à 66°7, elle accuse une sensibilité double de celle produite sur des alcools à 50°.

Dans deux ballons ou matras d'environ 100 cm³, à col assez long, on introduit respectivement 10 cm³ de liqueur alcoolique provenant de l'échantillon à analyser et 10 cm³ de solution type, puis on ajoute dans chaque matras 10 cm³ d'acide sulfurique monohydraté pur. On mélange vivement l'alcool et l'acide et l'on chauffe les deux solutions pendant une heure à 120°, en employant à cet effet un bain de chlorure de calcium à 69 %, maintenu à niveau constant. On retire ensuite les matras du bain, on les laisse refroidir et on fait la comparaison des liquides au colorimètre.

Comme précédemment pour les aldéhydes, l'intensité de coloration n'est pas proportionnelle à la teneur en alcools supérieurs. Le tableau donné par la méthode officielle permet d'évaluer leur richesse d'après les indications du colorimètre. Une courbe tracée par CUNIASSE (11) indique la teneur réelle correspondant à la teneur apparente. Mais ici encore il est préférable de faire plusieurs essais, après avoir fait les dilutions nécessaires, surtout lorsqu'au premier examen l'intensité

de coloration de l'échantillon est assez éloignée de celle du type.

En prenant comme type l'alcool isobutylique on trouve, comme le fait remarquer ROCQUES (36), une teneur en alcools supérieurs au dessous de la teneur effective, parce que la coloration produite par l'alcool amylique, prédominant, est moins prononcée que celle donnée par l'alcool isobutylique. Il serait plus logique de prendre comme type et comme terme de comparaison l'alcool amylique, puisqu'il représente les 8/10^e des alcools supérieurs des eaux-de-vie.

Furfurol. — On le dose colorimétriquement à l'aide du réactif de Schiff à l'aniline acétique, que cette aldéhyde colore en rouge. Comme dans les essais précédents, le titre alcoolique exerce une influence sur l'intensité de la réaction. Aussi pratique-t-on l'examen sur l'eau-de-vie redistillée et amenée à 50°. Comme type de comparaison on se sert d'une solution de furfurol à 0 gr. 01 par litre d'alcool pur à 50°.

Technique. — Dans deux tubes à essai on verse d'une part 10 cm³ de l'échantillon et, d'autre part, une égale quantité de liqueur-type. On ajoute à chacun des liquides, aussi simultanément que possible, 10 gouttes d'aniline incolore et 2 cm³ d'acide acétique pur, exempt de furfurol: les colorations se développent et atteignent leur maximum d'intensité au bout de 20 minutes. À ce moment on fait la comparaison au colorimètre. La coloration est proportionnelle à la teneur en furfurol; le calcul du rapport colorimétrique indique donc directement la richesse de l'échantillon examiné.

Ces divers dosages, effectués sur l'eau-de-vie amenée à 50°, fournissent des résultats qui se rapportent à ce titre alcoolique. Il faut donc appliquer le chiffre trouvé pour l'alcool à 50° au titre primitif de l'eau-de-vie, en le multipliant par le facteur convenable. A côté de la valeur ainsi déterminée, qui se rapporte à l'eau-de-vie, on calcule la teneur par rapport à l'alcool à 100° pour l'établissement du *coefficient non-alcool* dont nous parlerons plus loin.

Acide cyanhydrique. — Les méthodes de dosage de cet acide sont assez nombreuses. Les procédés volumétriques au nitrate d'argent méritent la préférence, parce qu'ils sont précis et rapides. Voici la technique prescrite par la méthode officielle:

200 cm³ de kirsch sont nettement alcalinisés en présence de phénolphthaléine, puis distillés jusqu'à ce qu'il ne reste que 75 cm³ de résidu. Ce distillat est réservé pour le dosage de l'aldéhyde benzoïque. Dans le liquide résiduel on verse 2 cm³ d'acide phosphorique et on le distille en poussant l'opération aussi loin que possible. Les parties condensées sont reçues dans 5 cm³ d'ammoniaque: elles renferment l'acide cyanhydrique que l'on dose au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent.

GOLSE (15) a critiqué cette méthode en faisant remarquer que le kirsch alcalinisé faiblement ne retenait pas, pendant l'ébullition, la totalité du cyanure formé, mais laissait dégager une partie de l'acide cyanhydrique qui passe dans le distillat réservé au dosage de l'aldéhyde benzoïque. En ne tenant compte que du cyanure resté dans le résidu, on s'expose à une erreur, puisqu'une par-

tie appréciable, sinon la plus importante, échappe au dosage.

Dans un kirsch renfermant 35 mgr. 8 d'acide cyanhydrique GOLSE n'a trouvé, en appliquant la méthode officielle, que 10 mgr. 1. Au cours de nos analyses nous avons eu l'occasion de faire des observations analogues. Dans 4 kirschs mis en œuvre d'après la technique officielle les quantités d'acide cyanhydrique trouvées se répartissent ainsi:

	Distillat (réservé au dosage de l'aldéh. benzoïq.)	Résidu (acidifié et redistillé)	TOTAL
Kirsch N° 1.....	46 mgrs	13 mgrs	59 mgrs
— N° 2.....	45 —	15 —	60 —
— N° 3.....	37 —	10 —	47 —
— N° 4.....	19 —	19 —	38 —

La proportion d'acide échappé à la fixation par la soude est fort importante, dépassant celle de l'acide retenu. Dans le dernier cas seulement les quantités sont égales parce que nous avons ajouté à l'eau-de-vie un plus grand excès de solution alcaline (une dose légèrement supérieure à celle exigée par la saponification des éthers, de sorte que, pendant toute la durée de la distillation, le kirsch est resté coloré en rouge). Pour retenir la totalité du cyanure il faudrait une alcalinité encore plus forte, selon GOLSE environ 10 cm³ de lessive de soude. Mais avec un tel excès, la distillation est malaisée; il y a production abondante de mousse dont on évite à peine l'entraînement. De plus la soude n'est pas sans action sur l'aldéhyde benzoïque qu'elle peut modifier.

Dans ces conditions, GOLSE propose de doser l'acide cyanhydrique à la fois dans le distillat et dans le liquide résiduel, après avoir fixé l'aldéhyde benzoïque par la phénylhydrazine (nous exposerons cette technique à propos du dosage de l'aldéhyde benzoïque).

Il nous semble préférable de pratiquer le dosage de ces éléments sur deux prises différentes. Celui de l'acide cyanhydrique peut être effectué sur un petit volume d'échantillon (50 cm³). La méthode de VOLHARD est applicable aux kirschs, à condition qu'ils soient redistillés et débarrassés des chlorures qu'ils peuvent renfermer. Elle permet, d'autre part, de doser à la fois l'acide cyanhydrique total (en milieu alcalin) et l'acide libre (en milieu acide). Mais nous croyons aussi que le procédé de dosage direct, tel qu'il est employé pour l'eau de laurier-cerise, peut être utilisé pour l'essai des kirschs. Un seul inconvénient est à envisager: l'addition de l'eau ayant servi à rincer le ballon mesureur, celle de l'ammoniaque et de la liqueur titrée, produisent souvent dans le kirsch un trouble dû aux impuretés devenues insolubles dans le spiritueux ainsi dilué. Il pourrait être confondu avec le léger louche argentique qui indique la fin de la réaction. Pour éviter cet inconvénient il suffit d'ajouter à la prise d'échantillon quelques centimètres cubes d'alcool à 95° qui ne vient pas influencer la réaction.

Technique. — On mesure exactement 50 cm³ de kirsch à la température de 15° et on les verse dans une fiole de 125 cm³ en rinçant deux fois le ballon jaugé avec quelques cm³ d'alcool à 95°. On ajoute 5 cm³ d'ammoniaque et quelques gouttes d'une solution d'io-

dure de potassium. On attend 3 à 5 minutes pour permettre la saponification de l'acide cyanhydrique combiné, puis on titre avec une solution de nitrate d'argent $\frac{N}{50}$. En se plaçant dans de bonnes conditions d'éclairage on observe facilement l'excès d'une seule goutte de liqueur argentique. Le nombre de cm³ de solution titrée ainsi employé multiplié par 0,0216 donne la teneur en acide cyanhydrique par litre de kirsch.

Aldéhyde benzoïque. — Le dosage de cette aldéhyde se fait par précipitation au moyen de la phénylhydrazine. La réaction a été indiquée par FISCHER et appliquée par CUNIASSE et RACZKOWSKI (12) aux kirschs de fantaisie. La méthode officielle a repris la technique indiquée par ces deux auteurs. Elle prescrit d'opérer sur le kirsch redistillé, préalablement alcalinisé pour fixer l'acide cyanhydrique. GOLSE (15) fait remarquer qu'en recueillant, conformément à la méthode officielle, 125 cm³ de distillat sur 200 cm³ de kirsch mis en œuvre, on risque de perdre une partie de l'aldéhyde benzoïque qui peut rester dans le résidu. Il est préférable de distiller au moins 150 à 175 cm³. Ce distillat est alors additionné de quelques cm³ de réactif de FISCHER fraîchement préparé, puis dilué avec de l'eau à environ 400 cm³. En présence d'aldéhyde benzoïque il se produit un précipité de benzaldéhyde-phénylhydrazone $C^6H^5 - CH=(N^2HC^6H^5)$.

Mais le liquide dilué marque environ 25° alcooliques et la solubilité de l'hydrazone dans ce milieu n'est pas négligeable. D'autre part, comme l'a montré HÉRISSEY, la précipitation, surtout en présence de faibles quantités

d'aldéhyde benzoïque, n'est jamais complète à froid, même après 48 heures; elle est totale si l'on chauffe pendant une demi-heure au bain-marie. Or la méthode officielle ne fixe aucune condition de temps ni de température. En tenant compte de ces facteurs GOLSE propose la technique suivante:

On alcalinise 200 cm³ de kirsch avec un léger excès de lessive de soude et l'on distille pour recueillir 175 cm³ de distillat A. Le résidu est acidifié avec 50 cm³ de SO⁴H² 1/10^e et distillé à son tour, pour être recueilli dans 5 cm³ d'ammoniaque. Ce liquide B renferme la majorité de l'acide cyanhydrique.

Le distillat A contient l'aldéhyde benzoïque et une partie de l'acide cyanhydrique échappé à la fixation par la soude. On l'additionne de 5 cm³ de réactif phénylhydrazinique bisulfité (DENIGÈS) et on le redistille pour recueillir 75 cm³ de liquide alcoolique qu'on joint au distillat B; dans ce mélange on dosera l'acide cyanhydrique. On continue à chauffer pour chasser complètement l'alcool. Au fur et à mesure qu'il disparaît, le précipité s'insolubilise; il peut finalement être recueilli et pesé.

Cette technique est applicable à des solutions hydro-alcooliques de benzaldéhyde et d'acide cyanhydrique. Mais avec les kirschs, il se produit, pendant la longue ébullition, une oxydation de la phénylhydrazine et de l'hydrazone, malgré la présence de bisulfite. Nous avons aussi remarqué qu'une partie du précipité peut être entraînée par les vapeurs et échapper au dosage. Pour éviter ces divers inconvénients il faudrait effectuer la précipitation en milieu aqueux, après avoir privé le

kirsch de son alcool. Mais l'aldéhyde benzoïque est très facilement entraînable par les vapeurs. Pour la retenir il faut employer un bon appareil à fractionnement dont on ne dispose pas dans tous les laboratoires.

Nous avons eu recours à un autre moyen pour l'isoler de son milieu alcoolique. Nous l'avons extraite à l'aide du chloroforme en diluant convenablement les kirschs avec de l'eau. Les résultats ont été satisfaisants, puisque dans quatre échantillons examinés nous avons pu mettre en évidence l'aldéhyde benzoïque, alors que la méthode officielle nous a permis de la déceler seulement dans deux de ces eaux-de-vie.

Technique. — On dilue 200 cm³ de kirsch avec son volume d'eau. On neutralise ce mélange et on l'épuise quatre fois avec 25 à 30 cm³ de chloroforme. On réunit les différentes fractions de ce dissolvant et on le distille au bain-marie en évitant de le faire bouillir. Le résidu, très aromatique, est repris avec quelques gouttes d'alcool et dilué avec 50 cm³ d'eau. Sur cette solution on fait agir 4 à 5 cm³ de réactif de FISCHER. On porte le tout au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, puis on abandonne dans un endroit très frais. L'hydrazone précipite et peut être recueilli sur un filtre. On la lave à l'eau froide, et on la dissout dans un peu d'alcool en recevant la solution dans une capsule en verre tarée. On l'évapore dans le vide et l'on pèse la phénylhydrazone dont un gramme correspond à 0 gr. 5406 d'aldéhyde benzoïque. Le poids p multiplié par 2,7 donne la quantité de benzaldéhyde contenue dans un litre de kirsch.

CHAPITRE III

I. - Les différentes sortes commerciales de kirschs

Le décret du 3 septembre 1907, portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1^{er} août 1905, réserve la dénomination de kirsch « au produit exclusif de la fermentation alcoolique et de la distillation des cerises ou des merises ». Il tolère l'appellation d'*eau-de-vie* pour des mélanges d'eau-de-vie de fruits et d'eau-de-vie de vins ou d'alcools d'industrie. Mais la désignation de ces mélanges sous leur nom spécifique doit être accompagnée du terme *fantaisie* ou d'un autre qualificatif permettant de différencier ces produits des eaux-de-vie pures.

Aux termes de ce décret tous les kirschs sont donc nettement classés en deux catégories: kirschs purs et kirschs de fantaisie, et cela sans tenir compte de la manière dont ces derniers ont été obtenus ni de la proportion de kirsch pur qu'ils peuvent renfermer.

Dans sa circulaire du 29 novembre 1909, le ministre de l'agriculture a jugé nécessaire, en raison des usages

établis, de faire une distinction entre les différents coupages de kirschs. Il a donné les définitions suivantes :

Kirsch. — Kirsch vrai provenant uniquement des cerises ou merises fermentées.

Kirsch du commerce. — Coupage de kirsch et d'eau-de-vie de vin ou d'alcool d'industrie dont la saveur est exclusivement due au kirsch qu'il contient.

Kirsch de fantaisie. — Alcool d'industrie ou eau-de-vie de vin aromatisé par addition d'aldéhyde benzoïque, mais contenant cependant une quantité, généralement très faible, de kirsch.

Kirsch artificiel. — Alcool d'industrie ou eau-de-vie de vin aromatisé avec de l'aldéhyde benzoïque.

Le décret du 19 août 1921, remplaçant celui du 3 septembre 1907, n'a rien modifié pour le kirsch. Il a établi cependant que le mot *commerce* répondait à l'esprit de ces dispositions et constituait un qualificatif suffisamment clair pour permettre de différencier le kirsch ainsi dénommé (qui reste bien entendu un kirsch de fantaisie) du kirsch pur. Cependant aucun texte ne fixe de limite aux proportions relatives des éléments entrant dans un coupage. Un mélange renfermant 80 ou 90 % de kirsch pur doit être considéré comme kirsch de commerce au même titre qu'un produit dans lequel il n'entre que 10 ou 20 % de kirsch vrai.

En 1927 deux députés strasbourgeois, MM. Weill et Peirottes, ont déposé un projet de loi tendant à interdire la désignation sous le nom de kirsch, avec ou sans qualificatif, de tout alcool ne provenant pas

exclusivement de la distillation des cerises ou des merises. Mais à la suite de protestations des producteurs de la Haute-Saône et des Vosges, cette proposition a été abandonnée et rien n'a été changé aux dispositions relatées.

La loi suisse reconnaît trois sortes d'eaux-de-vie et de kirschs:

1° Eaux-de-vie naturelles obtenues par distillation des matières végétales fermentées;

2° Eaux-de-vie « façon » ou de coupage;

3° Eaux-de-vie artificielles.

Elle classe dans la deuxième catégorie les eaux-de-vie qui ne renferment pas en quantités suffisantes les produits spécifiques de la distillation qui donnent à la boisson son bouquet caractéristique. Au moins la moitié de l'alcool entrant dans la composition des coupages doit provenir des eaux-de-vie vraies.

En Allemagne les dispositions sont analogues. A côté du kirsch pur, la loi reconnaît les produits de coupage et artificiels, sans cependant fixer la proportion de kirsch pur devant entrer dans les coupages. Le manuel des denrées alimentaires (*Deutsches Nahrungsmittelbuch*) demande que la dénomination de kirsch soit réservée au produit exclusif de la fermentation et de la distillation des cerises.

Dans les chapitres précédents nous n'avons considéré que le kirsch pur. Nous examinerons maintenant brièvement les caractéristiques des différents kirschs de fantaisie.

Le kirsch de commerce est un coupage de kirsch pur avec de l'alcool ou de l'eau-de-vie de provenance différente. On le prépare surtout par distillation de mélanges, en proportions variables, de vin de cerises et d'alcool. On met par exemple en œuvre:

100 litres d'alcool à 90°.
 100 — de vin de cerises.
 30 — d'eau.

On recueille environ 150 litres de distillat à 65°-70°.

ROUX et BONIS (38) ont étudié un kirsch du commerce préparé dans ces conditions. Le vin de cerises employé titrait 10°6. Voici la composition du produit obtenu:

COMPOSITION en milligrammes	PAR LITRE de kirsch	POUR 100 cm ³ d'alcool à 100°
Degré alcoolique: 70°,6		
Acidité	252,0	35,7
Aldéhydes	62,1	8,8
Ethers	372,6	52,8
Alcools supérieurs	91,8	13,0
Furfurol	8,7	1,24
Acide cyanhydrique	9,0	
Non-alcool		111,54

Ces auteurs font la comparaison entre ce kirsch du

commerce et un kirsch pur, préparé avec le même vin de cerises, et dont voici la composition:

COMPOSITION en milligrammes	PAR LITRE de kirsch	POUR 100 cm ³ d'alcool à 100°
Degré alcoolique: 49°,7		
Acidité totale	642,0	129,0
Aldéhydes	126,7	25,5
Ethers	1.156,6	232,3
Alcools supérieurs	467,0	94,0
Furfurol	8,3	1,7
Acide cyanhydrique.	58,0	
Non-alcool		482,5

En admettant que, dans la préparation du kirsch du commerce, la totalité de l'alcool a été recueillie, soit sensiblement 100 litres à 100° (dont 90 litres d'alcool industriel et 10 litres provenant du vin de cerises) le distillat représente 142 litres de kirsch à 70°6 dont 21 litres de kirsch pur à 49°7 dont nous venons de donner la composition.

En supposant que l'alcool à 90° ajouté ne renferme pas d'impuretés, celles-ci devront être considérées comme provenant du vin de cerises. Dans ces conditions le calcul permettrait de fixer la composition du distillat qui serait la suivante:

TABEAU.

MILLIGRAMMES	Composition calculée		Composition effective	Différence
	par litre	pour 100 cmc d'alcool à 100°	pour 100 cmc d'alcool à 100°	pour 100 cmc d'alcool à 100°
Acidité.	96,3	19,3	35,7	16,4
Aldéhydes.	19,0	3,8	8,8	5,0
Ethers.	173,5	34,8	52,8	18,0
Alcools supérieurs. .	70,0	14,1	13,0	— 1,1
Furfurol.	1,2	0,25	1,24	0,99
Non-alcool.		72,25	111,54	39,29

La composition calculée diffère sensiblement de la composition réelle. Seuls, les chiffres des alcools supérieurs sont assez rapprochés. Quant aux autres impuretés on peut admettre qu'elles proviennent de l'alcool industriel, sauf pour le furfurol qui doit se former au cours de la distillation. La quantité théorique d'acide cyanhydrique est de 8 mgr. 5 ; en réalité elle est de 9 mgrs.

Le kirsch de fantaisie est un coupage dans lequel le kirsch vrai entre dans des proportions plus faibles que dans le kirsch du commerce et dont l'arôme est rehaussé par l'addition d'une certaine quantité d'aldéhyde benzoïque.

ROUX et BONIS donnent l'exemple suivant; on mélange:

200 litres d'alcool à 90°
 30 — de vin de cerises
 150 — d'eau

On distille environ 270 litres de spiritueux qu'on aromatise avec 60 grs d'essence d'amandes amères. Un kirsch de fantaisie ainsi préparé, toujours avec le même vin de cerises à 10°,6, présente la composition suivante:

MILLIGRAMMES	Composition effective		Composition calculée	Différence
	par litre	pour 100 cme d'alcool à 100°	pour 100 cme d'alcool à 100°	pour 100 cme d'alcool à 100°
Acidité.	47,5	7,0	3,0	4,0
Aldéhydes.	44,1	6,5	0,6	4,9
Ethers.	119,5	17,6	5,5	12,1
Alcools supérieurs. .	traces	traces	2,2	»
Furfurol.	traces	traces	traces	»
Acide cyanhydrique .	traces	traces	0,19	»
Aldéhyde benzoïque. .	200,0	»	»	»
Non-alcool.		31,1	11,3	

En admettant, ici encore, que la totalité de l'alcool mis en œuvre a été récupérée, elle provient pour 3 litres seulement (sur 183) du vin de cerises. La composition calculée diffère, comme précédemment, de la composition effective. La quantité d'aldéhyde benzoïque trouvée est sensiblement celle qui a été ajoutée (220 mgrs par litre). La petite différence peut provenir de ce que cette aldéhyde n'est pas absolument pure; très oxydable elle renferme notamment de l'acide benzoïque. L'excès des autres impuretés peut également être considéré comme provenant de l'alcool employé.

Nous avons, dans ces considérations, suivi les deux

auteurs cités. Si nous admettons avec eux l'excédent de la teneur effective en impuretés sur la teneur calculée, comme apporté par l'alcool industriel, nous pouvons assimiler les distillats à de simples mélanges à froid, en proportions correspondantes, de kirsch pur et d'alcool dilué. Or nous ne pensons pas que deux coupages, dont l'un serait préparé à froid et l'autre par distillation, présenteraient une composition identique. Le vin de cerises ne cède pas au kirsch proprement dit la totalité de ses éléments volatils. Dans la préparation des coupages, il subit une ébullition beaucoup plus longue et l'alcool peut s'emparer de toutes les impuretés qu'il renferme. Nous croyons donc que l'excédent des substances volatiles effectives provient, pour une grande partie, du vin de cerises. Il faut d'ailleurs noter que cet excédent est bien plus élevé dans le kirsch du commerce, préparé avec une quantité relativement importante de vin de cerises, que dans le kirsch de fantaisie, distillé sur un petit volume de vin, ce qui vient à l'appui de notre raisonnement.

Le kirsch artificiel que nous mentionnons simplement est un spiritueux entièrement factice, composé d'alcool et d'essences.

II. - Bases d'appréciation de la qualité des kirschs

« De tous les spiritueux, dit CUINASSE, le kirsch est peut-être le plus falsifié », et BOUSSINGAULT en 1868, écrivait : « le véritable Kirschwasser est un liquide beaucoup plus rare dans le commerce qu'on ne le pense. » Cette eau-de-vie peut en effet être l'objet de multiples fraudes, soit au cours de sa préparation (sucrage du moût de cerises, addition d'alcool et de noyaux, etc.), soit après sa fabrication (mélange en proportions variables avec d'autres alcools). CADET DE VAUX a indiqué un moyen de « transformer » le quetsche en kirsch: il suffit de le rectifier sur du lait dont la matière albuminoïde entraîne les huiles essentielles en excès. Un quetsche qu'il traita ainsi présentait toute la saveur du kirsch au point de tromper des connaisseurs (1).

BOUDET (3), à la suite d'accidents survenus par la consommation de kirschs artificiels contenant notamment de l'eau de laurier-cerise, analysa un certain nombre de kirschs authentiques. Il constata que leur teneur en acide cyanhydrique variait de 3 à 10 milligrammes pour 100 grs et il fut d'avis de considérer comme pro-

(1) Le Préfet de Colmar auquel Cadet de Vaux avait fait goûter cette eau-de-vie la prit pour du kirsch vrai. Mis au courant de la supercherie il fit connaître ce procédé aux habitants de son département qui vendaient le kirsch 4 fois plus cher que le quetsch. *Bulletin des Sciences technologiques*, 1824.

duit artificiel tout kirsch renfermant plus de 0,01 % (en poids) de cet acide. En réalité les produits purs peuvent contenir une plus forte proportion d'acide cyanhydrique. Par contre les kirschs de coupage ou artificiels n'en renferment que peu ou pas du tout.

L'acide cyanhydrique ne peut donc guère servir de base d'appréciation de la qualité des kirschs. Seule son absence peut donner lieu à des soupçons sur l'authenticité de l'échantillon, puisque sa teneur, dans les produits purs, descend rarement au-dessous de 10 ou de 8 mgrs. par litre (41).

L'aldéhyde benzoïque ne semble exister dans les kirschs qu'en faible quantité. Elle peut, lorsqu'elle est abondante, caractériser un kirsch de fantaisie, mais sa présence, à l'état de traces plus ou moins prononcées, ne saurait donner une indication précise.

LUSSON (26) a proposé de prendre le *coefficient d'impuretés* comme base d'appréciation des eaux-de-vie. Ce coefficient est constitué par la somme des impuretés contenues dans 100 cm³ d'alcool à 100°. Dans une bonne eau-de-vie, il est toujours supérieur à 340 milligrammes. LUSSON groupe les impuretés en deux catégories: 1° les acides et aldéhydes, formant les produits d'oxydation; 2° les éthers, alcools supérieurs et le furfural. Les produits d'oxydation augmentent avec le temps, tandis que les autres varient très peu.

La proportion d'acides et d'aldéhydes contenus dans 100 parties d'impuretés totales constitue le *coefficient d'oxydation*. Pour les eaux-de-vie récentes, il est généralement compris entre 10 et 15. Il augmente rapidement pendant les premières années de vieillissement,

puis plus lentement, pour atteindre finalement un maximum. Ce coefficient permettrait, d'après LUSSON, d'évaluer l'âge des eaux-de-vie. Mais il ne donne des indications à peu près exactes que lorsqu'il s'agit d'eaux-de-vie de nature identique.

L'augmentation des produits d'oxydation élève également le coefficient d'impuretés. LUSSON propose de les retrancher de la somme totale des impuretés pour ne conserver que les éléments peu variables, c'est-à-dire les éthers, les alcools supérieurs et le furfurol. La somme alcools supérieurs + éthers est toujours égale ou supérieure à 300. Selon ROCQUES (36) il convient d'abaisser cette somme à 250, minimum presque toujours atteint. Pour les eaux-de-vie jeunes elle est comprise entre 250 et 350; après un certain vieillissement elle monte jusqu'à 430.

ROCQUES, après avoir remarqué une certaine constance entre la somme des alcools supérieurs et celle des éthers, a créé le rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$. Pour les eaux-de-vie Cognac ce rapport est généralement voisin de 1.

Dans quelle mesure ces données, établies surtout pour les eaux-de-vie de vins, s'appliquent-elles aux kirschs? Après examen d'un certain nombre d'analyses qui ont été publiées (2, 22, 29, 36, 38, 43), nous avons tracé pour chacun des éléments du non-alcool les limites suivantes:

Les acides varient de.....	20	à	340 mgr.
Les adéhydes varient de.	traces	à	33 —
Les éthers varient de.	150	à	1.330 —
Les alcools supérieurs varient de. .	70	à	424 —
Le furfurol varie de.	traces	à	3 —

Le coefficient non alcool varie selon ROQUES, de 350 à 1.703 mgrs.

Ces limites diffèrent sensiblement de celles établies pour les eaux de vie de vins. L'acidité des kirschs est particulièrement élevée le plus souvent elle est supérieure à 50. Le chiffre des éthers est très variable. Il dépasse toujours celui des alcools supérieurs contrairement à ce qui se produit dans les eaux de vie de vins. A une grande acidité correspond une forte teneur en éthers, sans que l'on puisse cependant établir un rapport étroit entre ces deux principes. Le rapport

$\frac{\text{éthers}}{\text{alcools volatils}}$ est toujours supérieur à 1, mais n'offre aucune fixité. La somme des alcools supérieurs est généralement faible. Elle est souvent inférieure à 100 tandis que dans les eaux de vie de vins elle s'abaisse normalement au dessous de ce chiffre. Les aldéhydes et le furfural n'existent souvent qu'à l'état de traces.

De ces observations on peut tirer les conclusions suivantes:

Le coefficient d'oxydation est presque toujours supérieur à 15, grâce à l'acidité élevée des kirschs.

Le coefficient non alcool est très variable, mais rarement inférieur à 350. Les chiffres de l'acide cyanhydrique et de l'alcool amygdalique n'entrent pas bien entendu, dans ce coefficient.

La somme alcools supérieurs + éthers peut descendre jusqu'à 250 et même 230.

Le rapport $\frac{\text{alcools supérieurs}}{\text{éthers}}$ s'abaisse jusqu'à 1/15.

Ces données constituent une base sérieuse dans l'appréciation de la qualité des kirschs, car les produits de coupage ou artificiels contiennent en général beaucoup moins d'impuretés volatiles que les produits naturels. Il semble donc aisé de distinguer, grâce aux éléments du non-alcool, les différentes sortes commerciales de kirschs, surtout lorsqu'elles répondent à peu près aux types que nous avons décrits.

Le problème devient plus compliqué, lorsqu'il s'agit de coupages de kirschs purs, présentés comme produits authentiques et dans lesquels l'alcool ajouté entre dans des proportions relativement faibles, moins élevées par exemple que dans le kirsch du commerce. Comme le non-alcool peut normalement être très élevé, le spiritueux est susceptible de supporter une dilution d'autant plus forte que la somme des impuretés naturelles est considérable. D'autre part une forte teneur en substances non-alcool ne constitue pas toujours un indice de qualité; elle peut être, au contraire, le signe d'une fermentation vicieuse ou d'une altération de la masse fermentée.

La fraude paraît encore plus difficilement décelable lorsque le moût de cerises a été additionné de sucre ou lorsque la carence en impuretés naturelles a été masquée par l'adjonction de ces principes. Il est donc indispensable de compléter l'analyse chimique par la dégustation, car une eau-de-vie, que l'examen du laboratoire a innocentée, peut déplaire au palais.

Mais, si la dégustation rend de vrais services et donne des indications qu'il ne faut pas négliger, le jugement qu'elle peut faire porter sur un produit n'est pas in-

faillible parce qu'il est basé sur des impressions très personnelles. Elle tient néanmoins compte d'un facteur essentiel dans la qualité d'un kirsch et que l'analyse chimique ne peut traduire par des chiffres: l'arôme.

Quels sont les principes qui constituent l'arôme? On attribue souvent un rôle prépondérant à l'acide cyanhydrique et à l'aldéhyde benzoïque. Certes ces éléments contribuent à donner au kirsch son cachet spécial, mais ils n'en sont pas, à eux seuls, les facteurs essentiels. Il en est de même pour les autres impuretés qui cependant interviennent toutes, par leurs proportions relatives, dans la qualité de l'eau-de-vie.

En étudiant des rhums de la Jamaïque, MICKO ⁽¹⁾ a montré que le parfum typique de ce spiritueux n'est dû ni à un éther, ni à une aldéhyde, ni à une cétone, mais probablement à une huile essentielle voisine des terpènes. Nous croyons qu'il en est de même pour le kirsch. WINDISCH a mis en évidence un produit huileux, très aromatique qu'il croit être un terpène ou son hydrate, et qui serait apporté par les cerises. En épuisant le kirsch par le chloroforme, même après neutralisation et saponification préalables, nous avons obtenu par évaporation de ce dissolvant un extrait d'une odeur fine et agréable. C'est dans cette substance que nous croyons trouver le principal facteur de l'arôme de cette eau-de-vie.

En admettant que cette huile essentielle soit apportée par les cerises, son dosage permettrait dans une certaine mesure d'évaluer la proportion de fruits utilisés pour

(1) *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1908 et 1918.

la fabrication du kirsch et constituerait une des bases les plus solides pour l'appréciation du spiritueux. Mais il n'existe pas, dans l'état actuel de nos connaissances, un procédé pratiquement utilisable pour cet essai.

Pour mettre en évidence le parfum spécifique du rhum, MICKO a employé la méthode suivante: on distille doucement 200 cm³ d'eau-de-vie, additionnés de 30 cm³ d'eau, et l'on recueille 7 fractions de distillat de 25 cm³ chacune. Les deux premières fractions contiennent de l'alcool mélangé aux éthers de l'acide formique et de l'acide acétique, reconnaissables à leur odeur. La 3^e et 4^e fraction ne présentent rien de particulier, mais dans la 5^e et la 6^e on retrouve l'arôme typique du rhum. Pour mieux déceler cet arôme MICKO conseille d'agiter les prises avec 5 cm³ de chloroforme, de séparer ce dissolvant par décantation et de l'évaporer au bain-marie pour examiner l'odeur du résidu. Dans les rhums artificiels on ne trouve pas le parfum caractéristique; dans les coupages il n'est décelable que dans une seule fraction du distillat.

BONIFAZI (2) a appliqué cette méthode à des kirschs. Il a constaté que l'arôme typique de cette eau-de-vie se développe surtout dans la 3^e et la 4^e fraction. Dans les coupages il est moins facilement perceptible.

En dosant dans les diverses fractions les éthers, BONIFAZI a remarqué que leurs proportions varient de façon particulière d'une fraction à l'autre. Leur teneur est importante dans la première prise et va en diminuant dans la troisième et la quatrième; dans la cinquième (quelquefois dans la quatrième ou la sixième) elle augmente de nouveau et diminue dans les suivantes pour devenir négligeable. On constate ainsi un

maximum comparable à celui observé par GIRARD et ROCQUES pour l'acide cyanhydrique. Les produits artificiels n'accusent pas de *maximum*; mais les coupages, non aromatisés, se comportent comme les produits purs, avec simplement un *maximum* moins prononcé.

BONIFAZI a remarqué une certaine constance dans le rapport $\frac{\text{chiffre total des éthers}}{\text{maximum}}$ qui oscille dans des limites relativement étroites, de 0,3 à 1,9. Plus il tend à s'élever, plus la qualité de l'eau-de-vie devient douteuse. Cependant dans les coupages, il est comparable à celui des produits naturels. Il pourra surtout caractériser les kirschs de fantaisie qui, par suite d'absence de *maximum* ne permettent pas d'établir ce rapport.

Récemment VEGEZZI et HALLER (1) ont expérimenté un procédé permettant de juger de l'importance des principes aromatiques des eaux-de-vie. Elle est basée sur l'adsorption de ces substances par le charbon activé: 0 gr. 10 de charbon agité avec 10 cm³ de kirsch suffisent pour le priver de son arôme naturel. Si, après filtration, on perçoit dans la liqueur ainsi traitée un restant de parfum, c'est qu'elle a été aromatisée artificiellement.

Mais, dans les cas les plus embarrassants et lorsqu'on est en présence d'un produit soupçonné de coupage, il s'agit de caractériser l'insuffisance des produits aromatiques. A cet effet la méthode de MICKO peut donner des indications précieuses, surtout lorsqu'elle est comparative et se trouve appliquée parallèlement à l'échantillon et à des kirschs types.

(1) *Chemiker-Zeitung*, 1933.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'art de fabriquer le kirsch, très ancien en Allemagne, apparut en France au cours du XVIII^e siècle. Dès la Restauration il donna naissance à une véritable industrie qui s'est localisée dans les provinces de l'Est. Les kirschs de ces régions ont acquis, de nos jours, une renommée flatteuse à l'égale de celle des kirschs de la Forêt Noire, classés depuis longtemps parmi les plus estimés.

La variété de cerises employées pour la préparation de cette eau-de-vie est un des facteurs essentiels de sa qualité. Toutes ne conviennent pas également. Les cerises proprement dites se prêtent médiocrement à ce genre de fabrication. Les merises sauvages fournissent un excellent produit, mais, à cause de leur petitesse, d'un prix de revient assez élevé. On utilise surtout différentes variétés de merises cultivées, appelées cerises à kirsch, très sucrées et d'un bon rendement.

Malgré sa grande importance et la diversité des produits qu'elle peut engendrer, la fermentation des cerises n'est pas l'objet de soins particuliers. Elle s'établit spontanément grâce aux levures qui accompagnent les fruits.

Le liquide vineux résultant de la fermentation des cerises est un produit complexe, riche en principes fixes et volatils. Son titre alcoolique oscille généralement en-

tre 6 et 10 degrés; pour les vins de cerises examinés il est compris entre 6°4 et 8°3.

Nous avons mis en relief le rôle joué par les noyaux dans la préparation du kirsch. Ils constituent la source de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque qui contribuent à donner à cette eau-de-vie son cachet si particulier. Ces substances traversent en quantité suffisante l'enveloppe ligneuse de l'amande sans qu'il soit nécessaire de la briser. Les vins de cerises préparés en l'absence des noyaux accusent une faible teneur en acide cyanhydrique. Cet élément se trouve dans les pulpes fraîches où nous avons pu le déceler.

Le kirsch, produit de la distillation des cerises fermentées, ne renferme qu'en partie les substances volatiles du vin. Le nombre de ses composants est très élevé et quelques-uns d'entre eux n'ont pas encore été caractérisés.

Nos analyses ont porté sur quatre kirschs dont trois fournis par des producteurs de la Haute-Saône, le quatrième ayant été préparé par nous-même avec des cerises de ce même pays. Les proportions des principes constitutifs sont très variables d'un échantillon à l'autre. Cependant, pour les quatre eaux-de-vie, les chiffres du coefficient non-alcool sont assez rapprochés, allant de 706 à 778.

En exposant les procédés utilisés pour l'analyse des kirschs nous avons incidemment montré que le dosage de l'acide cyanhydrique, effectué d'après la méthode officielle, donne lieu à des erreurs. Nous avons employé une technique plus simple donnant des résultats précis.

Nous avons également suivi une marche différente pour la recherche et le dosage de l'aldéhyde benzoïque.

Les exemples de kirschs du commerce et de kirschs de fantaisie que nous avons cités, montrent que le coefficient non-alcool de ces spiritueux est beaucoup moins élevé que celui des produits purs. C'est essentiellement sur cette donnée que s'appuie l'analyse chimique pour apprécier la qualité des eaux-de-vie. Pour les kirschs vrais le coefficient non-alcool descend rarement au-dessous de 350 mgrs. Mais le fait de suffire à cette condition n'est pas une preuve suffisante de l'authenticité de l'échantillon. Pour porter un jugement sûr il faut pénétrer plus intimement dans la nature du produit et tenir compte de tous les facteurs qui interviennent dans sa qualité. Les méthodes basées sur l'extraction et l'appréciation quantitative de l'arôme spécifique du kirsch peuvent apporter au chimiste des moyens nouveaux et le guider dans l'établissement de ses conclusions.

VU:

Nancy, le 6 juin 1935.

Le Président de Thèse,

PASTUREAU.

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 7 juin 1935.

Pour le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

Le Professeur délégué,

PASTUREAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 8 juin 1935.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) BERTHELOT (M.). — *Chimie végétale et agricole*, t. III, 2.
- (2) BONIFAZI (G.). — *Etude critique et nouvelle contribution à l'analyse des eaux-de-vie*. (Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Berne 1922.)
- (3) BOUDET (F.). — *Falsification du kirsch par l'eau de laurier-cerise* (Journal de Pharm. et de Chimie, 1865).
- (4) BOUSSINGAULT (J.). — *Sur la fermentation des fruits à noyaux* (Ann. de Chimie et de Phys., 1866-1867).
- (5) BOUSSINGAULT (J.). — *Agronomie, chimie agricole et physiologie*, Paris, 1868.
- (6) BUIGNET (H.). — *Recherches sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides; son origine, sa nature et ses transformations* (Ann. de Chimie et de Phys., 1861).
- (7) CANDOLLE (A. de). — *Géographie botanique raisonnée*, Genève 1855).
- (8) CHAPPELLIER (J.-C.). — *Recherches sur la culture du merisier et la fabrication du kirsch* (Annales de la Société d'Emulation des Vosges, 1850).
- (9) COURTOIS (J.). — *La fermentation alcoolique* (La Pharmacie française, 1934).
- (10) COUTIÈRE (H.). — *Le Monde vivant*.
- (11) CUNIASSE (L.). — *Alcools et Spiritueux* (Méthodes actuelles d'expertises employées au laboratoire municipal de Paris [KLING]).
- (12) CUNIASSE et RACZKOWSKI. — *Dosage de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs de fantaisie* (Monit. scient., 1894).
- (13) DEMACHY. — *L'art du Distillateur-Liquoriste*, Paris 1774.
- (14) DUHAMEL DU MONCEAU. — *Traité des arbres et arbustes qui se cultivent en France*, Paris 1755.

- (15) GOLSE (J.). — *Dosage de l'acide cyanhydrique et de l'aldéhyde benzoïque dans les kirschs* (Journ. de Pharm. et de Chimie, 1915).
- (16) GRIMM. — *Deutsches Wörterbuch*.
- (17) GUILLIERMOND. — *Les levures*, Paris 1912.
- (18) HANSEN. — *Untersuchungen aus der Gärungsindustrie* (1890).
- (19) HANSEN. — *Abhandlungen über Gärungsorganismen* (1911).
- (20) HÉRAIL. — *Traité de matière médicale* (1927).
- (21) HOEFER (F.). — *Histoire de la Chimie* (1842).
- (22) HUX. — *Analysen reingehaltener Zuger-Kirschwasser* (Travaux de Chimie alimentaire et d'Hygiène, 1922).
- (23) KEIM. — *Studien über die chemischen Vorgänge bei der Entwicklung und Reife der Kirschfrucht*. Wiesbaden, 1891.
- (24) KREIS (H.). — *Beitrag zur Untersuchung der Trinkbranntweine* (Chemiker-Zeitung, 1907).
- (25) LAROUSSE. — *Dictionnaire du XIX^e siècle*.
- (26) LUSSEN. — *Analyse des eaux-de-vie; leur vieillissement* (Monit. scient., 1896).
- (27) MEYERHOF (O.). — *Sur les processus intermédiaires dans la dégradation des glucides* (Ann. de la Brasserie et de la Distillerie, 1934).
- (28) MEYER'S. .. *Konversations-Lexicon*.
- (29) MOHLER (E.). — *Méthode générale d'analyse des eaux-de-vie* (Comt. rend. 1891).
- (30) MULLER (W.). — *Dosage colorimétrique des alcools supérieurs dans les spiritueux* (Ann. de Chimie analyt., 1924).
- (31) MUTELET (F.). — *L'acidité des jus de fruits* (Ann. des falsifications, 1909).
- (32) PACOTTET. — *Eaux-de-vie et vinaigres*.
- (33) PAULYS. .. *Encyclopädie der classischen Altertumswissenschaft*.
- (34) PIQUE (R.). — *Histoire de l'alcool et de la distillerie* (Chimie et industrie, 1928).
- (35) POLONOWSKI et LESPAGNOL. — *Éléments de chimie organique et biologique*.
- (36) ROCQUES (X.). — *Eaux-de-vie*. Paris 1913.
- (37) ROCQUES et LÉVY. — *La composition des kirschs et la nature des composés cyanés qu'ils renferment* (Ann. des falsifications, 1909).

- (38) ROUX et BONIS. — *Note sur la fabrication et la composition des kirschs de cerises et de merises de la région de Foulles* (Ann. des falsifications, 1909).
- (39) SCHWEIZER (Ch.). — *Levures du genre Saccharomyces isolées de macérations de cerises* (Travaux de Chimie aliment. et d'Hygiène, 1921).
- (40) SCHWEIZER et FISCHLIN. — *Kirschengärungsversuche mit Reinhefen* (Travaux de Chimie aliment. et d'Hygiène, 1922).
- (41) *Schweizerisches Lebensmittelbuch*. — *Manuel des denrées alimentaires*, Berne 1917.
- (42) VUILLEMIN (P.). — *Sur une maladie des cerisiers et des pruniers en Lorraine* (Journ. de Botanique, 1887).
- (43) WINDISCH (K.). — *Die Zusammensetzung des Kirschbranntweins* (Arbeiten aus dem. kais. Gesundheitsamt, Berlin 1893).
- (44) WINDISCH (K.). — *Obstbrennerei*, Stuttgart 1922.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. — Aperçu historique sur l'art distillatoire et les eaux-de-vie.....	7
--	---

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. — Les cerisiers (espèces, variétés, origine).....	19
II. — Culture et maladies des cerisiers et des cerises; récolte	22
III. — Composition des cerises	26

CHAPITRE II

I. — La fermentation alcoolique.....	31
II. — Les sous-produits de la fermentation alcoolique...	36
III. — Levures et autres microorganismes de la fermentation alcoolique des cerises; les conditions né- cessaires à la vie des levures.....	40

CHAPITRE III

I. — Composition du « vin de cerises ».....	45
II. — Le rôle des noyaux dans la fermentation des cerises	51

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

I. — La distillation du kirsch.....	63
II. — Composition du kirsch	67
III. — Composition de quelques kirschs de Fougerolles; comparaison entre ces kirschs et les vins de cerises qui ont servi à les préparer.....	75
IV. — Les sous-produits de la distillation du kirsch.....	80

CHAPITRE II

Méthodes et techniques d'analyses des kirschs....	83
---	----

CHAPITRE III

I. — Les différentes sortes commerciales de kirschs....	101
II. — Bases d'appréciation de la qualité des kirschs....	109
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	117
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	121
